

УДК 538.9

ТЕРМО-ЭДС ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА НА СЛЮДЕ

© 2021 г. В. А. Герега^a, В. М. Грабов^{a, *}, Е. В. Демидов^{a, **},
В. А. Комаров^a, А. В. Суслов^{a, ***}, М. В. Суслов^a

^aРоссийский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, 191186 Россия

*e-mail: vmgrabov@yandex.ru

**e-mail: demidov_evg@mail.ru

***e-mail: a.v_suslov@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 24.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

В работе представлены результаты измерения термо-ЭДС и удельного сопротивления пленок висмута в диапазоне толщин от 1 мкм до 10 нм, полученных методом термического испарения в вакууме. Исследование проведено в интервале температур 80–300 К. Измерение термо-ЭДС проводили методом, исключающим внесение дополнительной деформации в систему пленка–подложка элементами измерительной ячейки. В качестве подложек использовались пластины монокристаллической слюды (мусковит). Обнаружена существенная зависимость значения термо-ЭДС и термоэлектрической мощности от толщины пленок. Произведена интерпретация полученных результатов в рамках классического и квантового размерных эффектов.

Ключевые слова: тонкие пленки, поверхность, висмут, слюда, термо-ЭДС, эффект Зеебека, деформация, термоэлектрики.

DOI: 10.31857/S1028096021050095

ВВЕДЕНИЕ

Поиску и совершенствованию высокоэффективных термоэлектрических материалов посвящено огромное количество работ [1–10]. Эффективность термоэлектрических материалов описывается безразмерным параметром

$$ZT = \frac{\sigma}{k} \alpha^2 T, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, σ и k – электропроводность и теплопроводность материала, α – коэффициент термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) [7, 8].

Оптимизация массивных материалов привела к улучшению термоэлектрических свойств ($ZT = 1.5$) в определенных температурных интервалах, но существенно значимого увеличения ZT за последние несколько десятилетий не было достигнуто. Сложность этого улучшения обусловлена взаимозависимостью параметров материала, определяющих эффективность термоэлектрического преобразователя: эффективный термоэлектрик должен иметь большую термо-ЭДС и электропроводность, в то время как его теплопроводность должна быть мала. Однако, материалы с высокой электропроводностью обычно имеют

низкую термо-ЭДС и высокую теплопроводность.

Низкоразмерное состояние вещества представляет новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов. В работах [9, 10] впервые было теоретически показано, что квантование энергии носителей заряда в тонких пленках и нитях приводит к возрастанию термо-ЭДС и существенному увеличению ZT . В последнем случае чаще говорят об увеличении термоэлектрической мощности (фактора мощности):

$$P = \sigma \alpha^2. \quad (2)$$

Существенное возрастание в тонких пленках термо-ЭДС вследствие квантового размерного эффекта должно происходить при толщинах h , соизмеримых с длиной волны де Бройля носителей заряда $\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2E_F m^*}$. Поэтому, для экспериментального обнаружения данного эффекта лучше выбирать материалы, имеющие большую длину волны де Бройля носителей заряда и высокие значения термо-ЭДС при низких температурах. Монокристаллы висмута обладают достаточно большими значениями термо-ЭДС при низких температурах (при $T = 77$ К, $\alpha_{11} = -45$ мкВ/К) и большим значением λ , которое в направлении

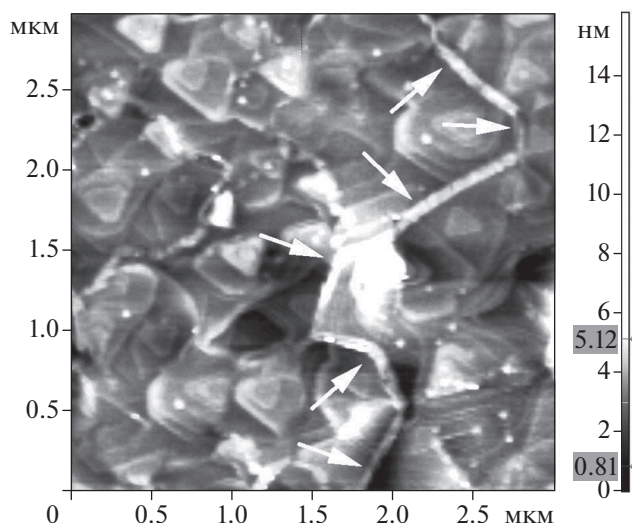


Рис. 1. АСМ-изображение пленки висмута, толщиной 100 нм, полученное спустя 13 дней после получения пленки. Стрелками указана продекорированная с помощью естественного оксидирования граница кристаллита.

оси C_3 составляет 67 нм для электронов и 11 нм для дырок при температуре 77 К.

В работе предпринята попытка экспериментального обнаружения влияния квантового размерного эффекта на термоэлектрические свойства тонких пленок висмута на слюде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пленок использовался висмут чистотой не хуже 99.999%. Пленки создавали методом непрерывного термического напыления в вакууме около 3×10^{-3} Па. Применяли оптимальный режим получения пленок, описанный в работе [11]. В качестве подложек (как и в работе [11]) использовали монокристаллическую слюду (мусковит). Толщина пленок варьировалась от 1 мкм до 10 нм.

Исследование структуры пленок проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$. Размеры кристаллитов и их кристаллографическая ориентация определялись по методикам, описанным в работах [11–14], с использованием АСМ-изображений пленок висмута, как подверженных избирательному химическому травлению, так и без него. Точность определения размеров кристаллитов составляла около 20%. Толщина пленок задава-

лась по массе загрузки напыляемого материала. При этом толщина пленок в случае $h > 100$ нм контролировалась на интерферометре Линника, а для пленок с $h < 100$ нм контроль толщины проводили в соответствии с методикой, предложенной в работе [15]. Ошибка в определении толщины пленок не превышала 10%.

Измерение термо-ЭДС проводили методом, исключаяющим внесение дополнительной деформации в систему пленка–подложка элементами измерительной ячейки, описанном в работе [16], при ступенчатом изменении температуры, со стабилизацией в точке измерения в интервале температур от 80 до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование подложки из слюды позволило при оптимальных режимах [11] получать тонкие пленки с размерами блоков, существенно превышающими толщину пленки, и единой ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости подложки (ориентацией оси C_3 перпендикулярно плоскости подложки).

На рис. 1 приведен пример контроля структуры пленки висмута методом АСМ. На представленном изображении все кристаллиты содержат треугольные фигуры роста, что указывает на ориентацию в них плоскости (111) параллельно плоскости подложки [14]. АСМ-исследования проводили для всех пленок на двух участках площадью не менее 20×20 мкм. Кристаллитов с другими ориентациями плоскости (111) обнаружено не было.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение пленки висмута с $h = 10$ нм, предварительно подверженной избирательному химическому травлению. Видно, что пленка состоит из кристаллитов достаточно больших размеров по сравнению с ее толщиной.

Особенностью эффекта Зеебека является то, что электронные и дырочные составляющие вносят в него вклад противоположных знаков. Следствием этого является значительное изменение величины коэффициента термо-ЭДС при изменении соотношения вкладов электронов и дырок. Висмут обладает большой анизотропией свойств носителей заряда: наибольшая подвижность дырок имеет место в тригональной плоскости, а электронов — вдоль оси C_3 . При указанной выше кристаллографической ориентации кристаллитов в пленках висмута рассеяние на границах блоков будет сильнее ограничивать подвижность дырок, а толщина пленки — подвижность электронов. Этот эффект был использован в работе [17] для увеличения термо-ЭДС тонких пленок висмута: созданием пленок с мелкоблочной структурой. Для пленок с размерами кристаллитов мень-

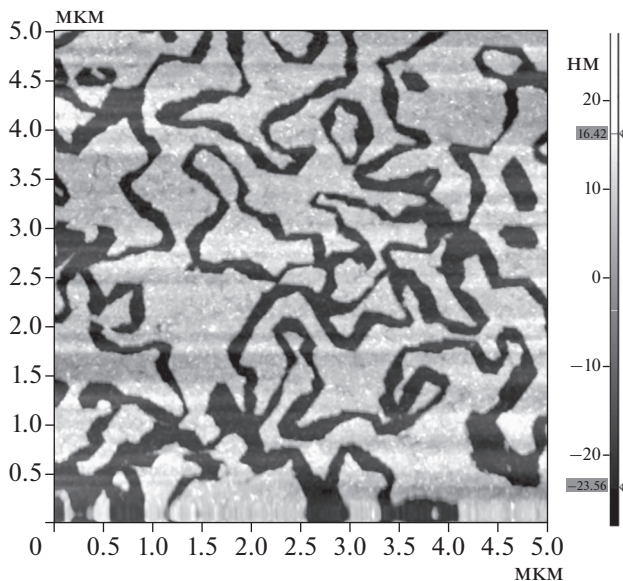


Рис. 2. АСМ-изображение пленки висмута толщиной 10 нм, подверженной травлению в смеси азотной и уксусной кислот.

ше толщины пленки удалось достичь повышение абсолютных значений термо-ЭДС на 20% при температуре 80 К. Благодаря этому обстоятельству становится очевидным, что при интерпретации результатов изменения термо-ЭДС в пленках висмута необходимо учитывать различное ограничение подвижности носителей заряда поверхностью и границами кристаллитов, а также соотношение размеров кристаллитов и толщины пленки.

На рис. 3 приведены температурные зависимости термо-ЭДС пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм. Из представленных зависимостей видно, что при низких температурах для пленок толщиной от 1 мкм до 27 нм происходит уменьшение абсолютного значения отрицательной по знаку термо-ЭДС с уменьшением толщины пленки, а для самой тонкой пленки термо-ЭДС при низкой температуре переходит в положительную область. При этом (вследствие особенностей формирования структуры тонких пленок) уменьшение толщины пленок приводит к росту отношения размеров кристаллитов по отношению к толщине пленки (D/h). Как было указано выше, в этом случае при уменьшении D более существенно ограничивается подвижность электронов по отношению к подвижности дырок, что и приводит к уменьшению вклада электронов в термо-ЭДС и уменьшению ее абсолютного значения для более тонких пленок. Однако, для пленок толщиной меньше 27 нм при низких температурах начинается рост абсолютного значения термо-ЭДС (вставка рис. 3), при этом зависимость D/h от тол-

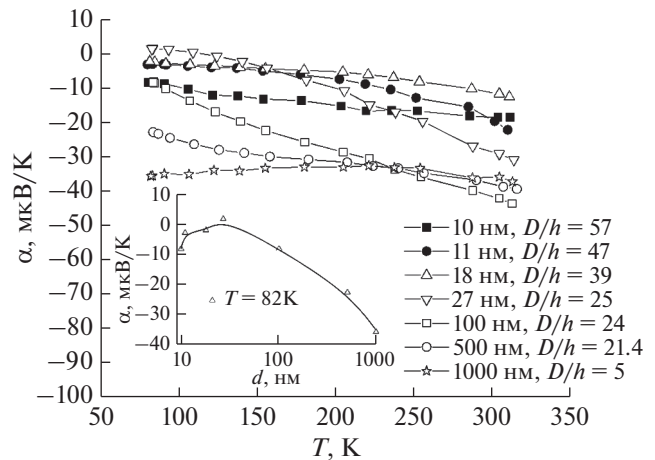


Рис. 3. Термо-ЭДС пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм в диапазоне температур 80–310 К. D/h — отношение размеров кристаллитов к толщине пленки. На вставке зависимость термо-ЭДС пленок висмута от их толщины при температуре 82 К.

щины остается такой же, как и для пленок большей D , поэтому изменение характера толщинной зависимости термо-ЭДС для пленок толщиной меньше 27 нм не может быть обусловлено различным ограничением подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов. Вероятно, увеличение абсолютного значения термо-ЭДС при уменьшении толщины пленок висмута связано с изменением электронного энергетического спектра вследствие квантового размерного эффекта.

Характерные изменения электрических свойств для пленок висмута толщиной меньше 50 нм, имеющих сходную структуру, наблюдались и в других работах. Например, в работе [18] для пленок толщиной меньше 30 нм наблюдался существенный рост концентрации носителей заряда с уменьшением толщины пленки. В работе [19] наблюдались квантовые размерные осцилляции гальваномагнитных свойств в пленках толщиной меньше 50 нм. Указанные эффекты, так же как эффект увеличения абсолютного значения термо-ЭДС при уменьшении толщины пленки, вероятно, обусловлены общей природой квантовой интерференции волновых функций носителей заряда, область наблюдения которых определяется длиной когерентности.

Эффективность тонкопленочных термоэлектрических материалов часто характеризуют термоэлектрической мощностью в соответствии с формулой (2). С целью расчета P измерены температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых пленок (рис. 4). В пленках толщиной 27 нм и менее удельное сопротивление имеет существенно более высокие значения в области комнатных температур и достаточно боль-

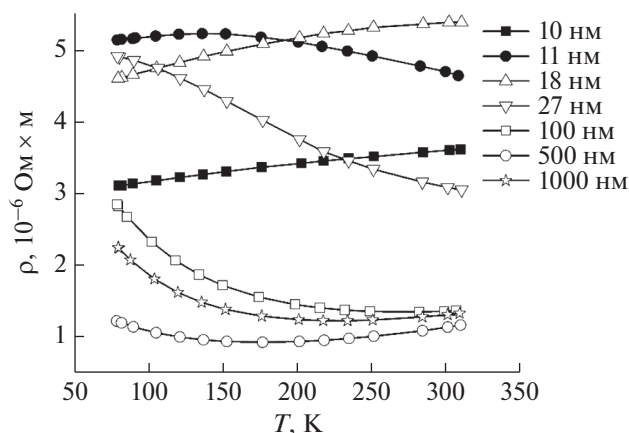


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм.

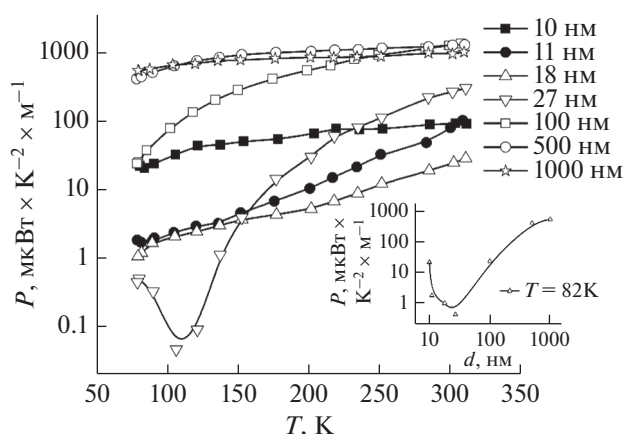


Рис. 5. Фактор термоэлектрической мощности пленок висмута толщиной от 10 нм до 1 мкм в диапазоне температур 80–310 К. На вставке зависимость термоэлектрической мощности пленок висмута от их толщины при температуре 82 К.

шой разброс по сравнению с пленками толщиной более 100 нм, имеющими значение удельного сопротивления, близкое к соответствующему значению в массивном монокристалле висмута. Пленки толщиной менее 20 нм в области низких температур имеют характерный для металлов ход удельного сопротивления, аналогичный зависимостям, полученным в работе [18]. При этом пленки толщиной менее 27 нм имеют более высокое удельное сопротивление (по сравнению с пленками толщиной более 100 нм) во всем исследованном интервале температур.

Наиболее высокое значение термоэлектрической мощности для всех температур наблюдается для пленок толщиной 500–1000 нм (рис. 5). Однако ее зависимость от толщины носит немонотонный характер при низких температурах, и для

пленок толщиной меньше 27 нм начинается рост фактора мощности с уменьшением толщины пленки (вставка рис. 5), что, как и рост абсолютного значения термо-ЭДС, обусловлено изменением зонной структуры пленок вследствие проявления квантовой когерентности носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы температурные зависимости термо-ЭДС и удельного сопротивления пленок висмута на слюде. Установлено, что для пленок, имеющих толщину больше 30 нм, с ее увеличением происходит рост абсолютных значений термо-ЭДС при низких температурах, что обусловлено проявлением классического размерного эффекта, различным ограничением подвижности электронов и дырок поверхностью и границами кристаллитов. Для пленок, имеющих толщину меньше 30 нм, при ее уменьшении происходит рост абсолютных значений термо-ЭДС при низких температурах, что обусловлено, по-видимому, изменением электронного энергетического спектра вследствие квантового размерного эффекта.

Наиболее высокое значение фактора мощности наблюдается для пленок толщиной 500–1000 нм. Однако его зависимость от толщины при низких температурах носит немонотонный характер (по аналогии с термо-ЭДС). Представляет интерес увеличение термо-ЭДС и фактора мощности при уменьшении толщины пленки висмута менее 30 нм, обусловленное изменением зонной структуры пленок вследствие проявления квантовой когерентности носителей заряда.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпросвещения России в рамках государственного задания (проект № FSZN-2020-0026) и РФФИ (грант № 18-32-00242)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohita H. // *Materials Today*. 2007. V. 10. P. 44. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70244-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70244-4)
2. Tritt T.V., Subramanian M.A. // *MRS Bull.* 2006. V. 31. P. 188. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. // *УФН*. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.
4. Щенников В.В., Коробейников И.В., Морозова Н.В. // *Термоэлектричество*. 2013. № 5. С. 32.
5. Thébaud S., Adessi Ch., Bouzerar G. // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. P. 245203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.245203>
6. Shimizu S., Shiogai J., Takemori N., Sakai S., Ikeda H., Arita R., Nojima T., Tsukazaki A., Iwasa Y. // *Nature*

- Communication. 2019. V. 10. P. 825.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08784-z>
7. Иоффе А.Ф. // Физика полупроводников. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1957. 108 с.
 8. Ioffe A.F. // Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, 1957. London: Infosearch. 184 p.
 9. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B., 1993. V. 47. P. 12727.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
 10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin S. B., Koga T. // Phys. Solid State. 1999. V. 41. P. 679.
<https://doi.org/10.1134/1.1130849>
 11. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 6. С. 1219.
 12. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 7. С. 1312.
 13. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. № 4. С. 800.
 14. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 105.
 15. Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В. // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44631.17>
 16. Demidov E.V., Grabov V.M., Komarov V.A., Suslov A.V., Suslov M.V. // J. Physics: Conference Series, 2017. V. 857. 012006.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012006>
 17. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Киселева Н.И. // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 73.
 18. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н. // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 452.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45543.07D>
 19. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В., Суслов М.В. // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. № 6. С. 736.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47718.27>

Thermoelectric Power of Thin Bismuth Films on Mica

V. A. Gerega¹, V. M. Grabov^{1,*}, E. V. Demidov^{1,**}, V. A. Komarov¹, A. V. Suslov^{1,***}, M. V. Suslov¹

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

*e-mail: vmgrabov@yandex.ru

**e-mail: demidov-evg@mail.ru

***e-mail: a.v_suslov@mail.ru

The paper presents the results of measuring the thermopower and resistivity of bismuth films in the thickness range from 1 μm to 10 nm, obtained by thermal evaporation in vacuum. The study was carried out in the temperature range 77–300 K by the method excluding the introduction of additional deformation into the film-substrate system by elements of the measuring cell. Plates of single-crystal mica (muscovite) were used as substrates. A significant dependence of the thermopower and thermoelectric power on the film thickness was found. The results are interpreted within the framework of the classical and quantum size effects of the restriction of the thickness and size of crystallites.

Keywords: surface, thin films, bismuth, mica, thermoelectric power, Seebeck effect, deformation, thermoelectric materials.