

Теплопроводность пленок $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Se$

Р. С. Мадатов, И. Р. Нуриев, А. И. Наджафов, Ш. С. Исмаилов, Р. М. Мамишова

Исследована теплопроводность поликристаллических тонких пленок $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Se$ в области температур 77–320 К. Установлено, что рассеяние фононов на границах кристаллитов и поверхности пленки являются незначительным, что следует из факта отсутствия зависимости решеточной теплопроводности от толщины и размеров кристаллитов с $d = 3,0 \div 5,0$ мкм. В исследуемых образцах рассеяние фононов в основном происходит на дефектах, связанных с несовершенством структуры пленок и атомов примеси.

Ключевые слова: тонкие пленки, халькогениды, кристаллы, теплопроводность, дефекты, рассеяние фононов, разориентация, электрофизические свойства.

Введение

Полупроводники $A^{IV}B^{VI}$ представляют большой научный и практический интерес в связи с возможностью их использования в области ИК-техники, а также в качестве термоэлектрических преобразователей. Среди этих материалов особый интерес представляют соединения типа $PbSe$, $PbTe$ и твердые растворы на их основе. Наличие в кристаллической решетке полупроводников такого типа ионов элементов тяжелых металлов (свинец, олово) обеспечивает высокую термическую устойчивость соответствующих пленок и изготовленных на их основе приборов.

В ряде работ [1, 2] наблюдалось существенное влияние структуры пленок на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и A^VB^{VI} (из групп халькогенидов) на процессы переноса заряда в них, которые авторы связывают в основном с рассеянием носителей на границе зерен. В работе [2] было показано, что существенное влияние на теплопроводность пленок

твердого раствора оказывает рассеяние фононов на границах блоков.

Влияние граничного рассеяния фононов на теплопроводность пленок Bi_2Te_3 более слабое по сравнению с пленками $Bi_2Sb_{1.5}Te_3$, что указывает на различную роль длинноволновых фононов в теплопроводности указанных материалов. Обычно границы зерен в пленках данных материалов имеют дислокационную природу [3, 4], что ведет к образованию потенциальных барьеров на них, оказывающих заметное влияние на кинетические коэффициенты. Кроме того, в отличие от объемных кристаллов, в пленках по мере уменьшения толщины пленок свойства их изменяются вследствие заметного вклада поверхностной проводимости носителей и энергетических состояний. Существенно также влияние переходного слоя между пленкой и подложкой, неоднородности по толщине, обусловленной способом получения и квантово-размерных эффектов при очень малых толщинах пленок, а также включений многочисленных дефектов структуры и т. п. Большой интерес представляет изучение влияния границ зерен на процессы переноса тепла в таких мелкодисперсных структурах.

Целью данной работы являлось исследование теплопроводности поликристаллических тонких пленок $Pb_{0.96}Mn_{0.04}Se$ в области температур 77–320 К.

Образцы и методика эксперимента

Эпитаксиальные пленки $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,04$) были получены на различных подложках методом конденсации из молекулярного пучка при давлении 10^{-4} Па на стандартной вакуумной установке УВН71-РЗ [5, 6]. В качестве источника материала использованы заранее синтезированные образцы

Мадатов Рагим Салим¹, руководитель лаборатории, профессор, д.ф.-м.н.

Нуриев Идаг Рагим², руководитель лаборатории, профессор, д.ф.-м.н.

Наджафов Арзу Ирис², руководитель лаборатории, д.х.н.

Исмаилов Шариф Салех¹, ведущий научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Мамишова Рахшана Майиш¹, младший научный сотрудник.

¹ Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана. Республика Азербайджан, AZ-1143, Баку, Б. Вахабзаде 9.

Тел. (+994 12) 538-32-24. E-mail: msrahim@mail.ru

² Институт Физики НАН Азербайджана.

Республика Азербайджан, AZ-1143, Баку, Пр. Г. Джавида, 33.

E-mail: rexsane@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 30 ноября 2016 г.

$Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,04$), по составу близкие к стехиометрическому и обладающие n -типом проводимости. В качестве подложек были использованы слюда мусковит, сколы BaF_2 и CdF_2 [7, 8]. Показано, что кристаллическое совершенство и подвижность носителей заряда пленок сильно зависят от скорости конденсации. Согласно результатам исследований, в пленках, осажденных на слюду, плоскости (111) параллельны плоскости подложки, при этом имеют место большеугловые границы с разориентацией кристаллов до 5° , что согласуется с литературными данными. Пленки, осажденные на BaF_2 - и CdF_2 -подложку, обладают более мелкими (~ 2 раза) кристаллитами и характеризуются большой взаимной разориентацией последних. Установлено, что наилучшие результаты получены в эпитаксиальных пленках, растущих при скорости конденсации $v_k = 8 \div 9 \text{ \AA}/c$ и пленках и

имеющих совершенную кристаллическую структуру (при $T = 623\text{--}673 \text{ K}$) с параметрами кубической гранцентрированной решетки с параметром $a = (6,11 \div 6,10) \text{ \AA}$.

Структурные совершенства пленок контролировались электронографическим, рентгенодифрактометрическим и электронно-микроскопическим методами. Параметр решетки и ориентация пленок определялись по кривым качания рентгеновской дифракции и по электронограммам отражения на электронографе ЭМР-100. Полученные результаты на подложке BaF_2 (111) показаны на рис. 1, а, б.

Таким образом, используя различные материалы в качестве подложек и путем варьирования условий осаждения и отжига, можно получить пленки, отличающиеся как размером кристаллитов, так и взаимной разориентацией последних.

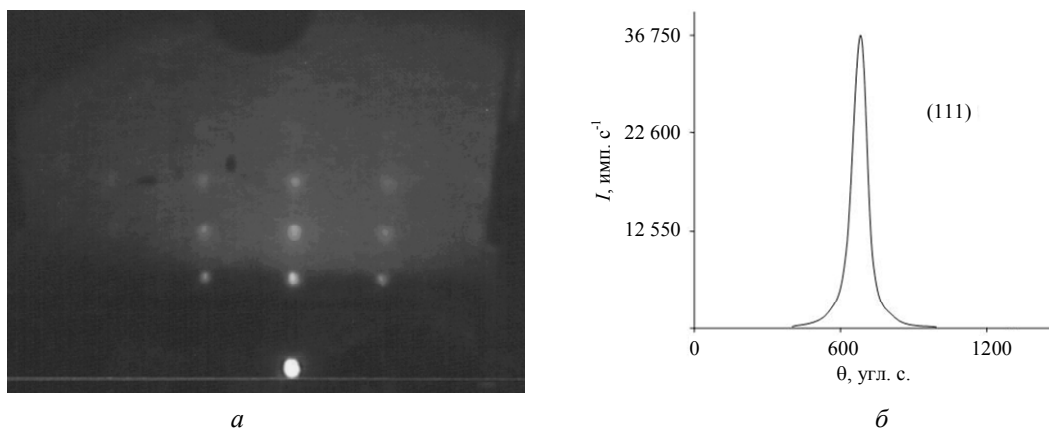


Рис. 1. Электронограмма (а) и рентгенодифракционная кривая (б) эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ ($x = 0,04$).

Ранее исследованы образцы $Pb_{0,96}Mn_{0,04}Se$, имеющие толщину $3,0 \div 5,0 \text{ мкм}$ и концентрацию $n_{77} \approx 2,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 77 \text{ K}$ [7]. Исследования проводили в интервале температур $77 \div 300 \text{ K}$ и получили следующие кинетические параметры: электропроводность $\sigma_{77} \approx (660 \div 780) \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; подвижность $\mu_{77} = (2 \div 3) \times 10^4 \text{ см}^2/(\text{В с})$; коэффициенты термоЭДС $\alpha_{90} \approx -79 \text{ мкВ/К}$ и Холла $R_{77} \approx -(2,6\text{--}3,8) \text{ см}^3/\text{Кл}$.

В данной работе проведены исследования теплопроводности тех же образцов $Pb_{0,96}Mn_{0,04}Se$ в интервале температур $77\text{--}320 \text{ K}$.

Результаты и их обсуждение

Измерение теплопроводности образцов проводилось с помощью методики [8, 9]. Заметного влияния толщины на теплопроводность образцов не наблюдалось. На рис. 2 показаны температурные зависимости $\chi(T)$ пленок $Pb_{0,96}Mn_{0,04}Se$, имеющих толщину $3,0 \div 5,0 \text{ мкм}$.

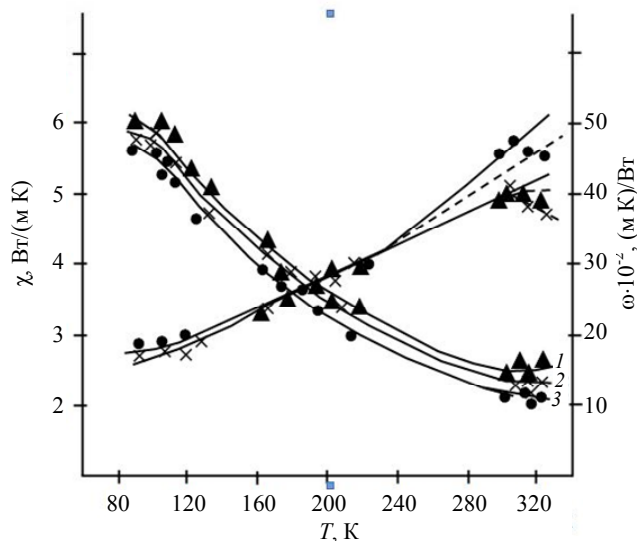


Рис. 2. Зависимость полной теплопроводности χ и тепловых сопротивлений ω от температуры для пленок $Pb_{0,96}Mn_{0,04}Se$ (толщины 1,2–6,0 мкм), полученные на подложках: кривая 1 (треугольники) – BaF_2 ; 2 (крестики) – CdF_2 ; 3 (кружки) – слюда.

Электронный вклад в теплопроводность оценивался по закону Видемана-Франца с использованием числа Лоренца для параболической зоны и упругого механизма рассеяния носителей заряда. Как показано в [4], слабая непараболичность зон и неупругий характер рассеяния носителей заряда при концентрации последних в 10^{18} см^{-3} и более не оказывают заметного влияния в области низких температур. Как видно из рис. 2, изменение температурной зависимости теплопроводности решетки χ_p близко к $T^{-0.9}$. Значение χ_p для пленки несколько меньше по сравнению со значением χ_p для массивных кристаллов $\text{Pb}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Se}$. Это, по-видимому, вызвано рассеянием фононов на дефектах, связанных с несовершенством структуры пленок (вакансии, междоузельные атома и т. д.) и атомов примеси. Как показано в [10], тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием фононов на атомах примеси при температуре ниже дебаевского уровня (для PbSe $\theta = 214 \text{ }^\circ\text{C}$), может быть представлено

$$\omega_{\text{пркм}} = \frac{T(2\pi)^2 3V_0 S^2 N}{hU^2 \times 1,72 \times 10^{22}} \quad (1)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки; U – скорость звука; S – параметр, характеризующий рассеяние (при оценке его можно принять равным 1 [7]); N – концентрация примеси; T – температура. Из оценок по формуле (1), сделанных с использованием V_0 и U для массивных кристаллов PbSe , следует, что снижение χ_p в пленках можно объяснить примесным, т. е. дефектным рассеянием фононов, если N имеет величину выше порядка нескольких единиц 10^{18} см^{-3} . Роль примеси могут выполнять избыточные атомы того или другого компонента, загрязнения имеющиеся на подложке. О количестве примеси можно судить по Холловской концентрации, которая в исследованных пленках имела величину порядка $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, однако нужно учитывать тот факт, что структурные несовершенства могут приводить как к донорным, так и к акцепторным эффектам, делая связь коэффициента Холла и количество имеющейся примеси неодно-

значной. Резюмируя исследования, предполагаем, что граничное рассеяние фононов в исследуемых пленках и интервале температур оказывают незначительное влияние на теплопроводность.

Заключение

Исследования показали, что в исследованном интервале температур и при используемых условиях роль рассеяния фононов на границах кристаллитов и поверхности пленки незначительна. Это следует из факта отсутствия зависимости решеточной теплопроводности от толщины и размеров кристаллов (при величине последних $3,0 \div 5,0 \text{ мкм}$).

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что граничное рассеяние фононов в поликристаллических пленках с кристаллами более $3,0 \text{ мкм}$ не оказывает значительного влияния на теплопроводность, что, в частности, говорит о малости средней длины свободного пробега фононов при низких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гудкин Т. С., Драбкин И. А., Кайданов В. И., Стерлядкина О. Г. // ФТП. 1974. Т. 8. С. 2233.
2. Бойков Ю. А., Гольцман Б. М., Кутасов В. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. Вып. 5. С. 1316.
3. Нуриева Е. А., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Майлина Х. Р. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 10. С. 1823.
4. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халкогеидам свинца PbTe , PbSe , PbS . – М.: Наука, 1985.
5. Нуриев И. Р., Фарзалиев С. С., Джалилова Х. Д., Садыгов Р. М. // Прикладная физика. 2004. № 4. С. 89.
6. Нуриев И. Р., Фарзалиев С. С., Фараджев Н. В., Садыгов Р. М. // Физика Азербайджан. 2008. Т. XIV. № 3. С. 65.
7. Нуриев И. Р., Гаджиев М. Б., Садыгов Р. М. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 2. С. 331.
8. Попов П. А., Федеров П. П., Осико В. В. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 469.
9. Бойков Ю. А., Гольцман Б. М., Синенко С. Ф. // ПТЭ. 1975. № 2. С. 230.
10. Оскотский В. С., Смирнов И. А. Дефекты в кристаллах и теплопроводности. – М.: Наука, 1972.
11. Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. – М.: Наука, 1972.

Thermal conductivity of the $\text{Pb}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Se}$ films

R. S. Madatov¹, I. R. Nuriyev², A. I. Najafov², Sh. S. Ismailov¹, and R. M. Mamishova¹

¹ Institute of Radiation Problems of National Academy of Sciences of Azerbaijan
9 B. Vahabzadeh, Baku, AZ-1143, Azerbaijan
E-mail: msrahim@mail.ru

² H. B. Abdullayev Institute of Physics of National Academy of Sciences of Azerbaijan
33 G. Javid av., Baku, AZ-1141, Azerbaijan
E-mail: rexsane@yandex.ru

Received November 30, 2016

The thermal conductivity of the $\text{Pb}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{Se}$ polycrystalline thin films in the temperature range of 77–320 K have been investigated. It was found that the scattering of phonons by the boundaries of the crystallites and the surface of the film is slightly. It follows from the fact that the lack of dependence of the lattice thermal conductivity from the thickness and size of the crystallites ($d = 0.3\text{--}4.2\ \mu\text{m}$). In the investigated samples, phonon scattering mainly occurs on defects and imperfections associated with the structure of the films and the impurity atoms.

Keywords: thin films, chalcogenides, crystals, thermal conductivity, defects, phonon scattering, disorientation, the electrical properties

REFERENCES

1. T. S. Gudkin, I. A. Drabkin, V. I. Kaidanov, and O. G. Sterlyadkinka, *Semiconductors* **8**, 2233 (1974).
2. Yu. U. Boykov, B. M. Holtzman, and V. A. Kutasov, *Phys. Solid State* **20** (5), 1316 (1978).
3. E. A. Guriev, L. V. Prokofiev, Yu. I. Ravich, and H. R. Maylin, *Semiconductors* **20** (10), 1823 (1986).
4. Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, and I. A. Smirnov, *Methods of research of semiconductors in application to the PbTe, PbSe, PbS chalcogenides* (Nauka, Moscow, 1985) [in Russian].
5. I. R. Nuriyev, S. S. Farzaliyev, H. D. Jalilov, and R. M. Sadigov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 89 (2004).
6. I. R. Nuriyev, S. S. Farzaliyev, N. V. Faradzhev, and R. M. Sadygov, *Fizika Azerbaijan* **XIV** (3), 65 (2008).
7. I. R. Nuriyev, M. B. Hajiyev, and R. M. Sadigov, *Crystallography* **54** (2), 331 (2009).
8. P. A. Popov, P. P. Federov, and V. V. Osiko, *Phys. Solid State* **52** (3), 469 (2010).
9. Yu. U. Boykov, B. M. Holtzman, and C. F. Sinenko, *Instrum. Exp. Tech.*, No. 2, 230 (1975).
10. V. S. Oskotsky and I. A. Smirnov, *Defects in crystals and thermal conductivity* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
11. B. M. Mogilevsky and A. F. Chudnovsky, *Thermal conductivity of semiconductors*. (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].