

## Оптические исследования теплопереноса в тонких пленках PbTe : Bi(Sb)

© Е.В. Ивакин<sup>1</sup>, И.Г. Киселёв<sup>1</sup>, Л.И. Никируй<sup>2</sup>, Я.С. Яворский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, 76018 Ивано-Франковск, Украина

E-mail: lvakin@dragon.bas.-net.by

(Получена 5 февраля 2018 г. Принята к печати 12 февраля 2018 г.)

Исследованы электрические и тепловые свойства синтезированных методом термического испарения в вакууме пленок теллурида свинца толщиной от 0.3 до 2.4 мкм, легированных сурьмой и висмутом. Путем возбуждения поверхностных динамических решеток проведено бесконтактное измерение тангенциальной температуропроводности и показано, что разработанная технология легирования приводит к заметному уменьшению данного параметра теплопереноса по сравнению с беспримесным PbTe.

DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46871.8835

### 1. Введение

Соединения на основе халькогенидов свинца перспективны для термоэлектрических приложений, так как характеризуются высокими концентрацией носителей заряда, термоэдс, а также относительно низкой теплопроводностью [1–3]. Легирование теллурида свинца сурьмой и висмутом приводит к модификации его электронной и фононной подсистем [3,4]. Так, при легировании PbTe висмутом (конфигурация валентных электронов  $6s^2 6p^3$ ) проявляются его амфотерные свойства: при замещении свинца в катионной подрешетке ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Pb}}^+$ ) он является донором, а в анионной ( $\text{Bi}^{3-} \rightarrow \text{Bi}_{\text{Te}}^-$ ) — акцептором.

Для повышения эффективности термоэлектрического преобразования разрабатываются новые технологии выращивания наноструктурированных пленок халькогенидов свинца [5,6]. При переходе от объемных материалов к низкоразмерным структурам уменьшается теплопроводность и увеличивается коэффициент Зеебека. Указанные параметры могут изменяться в результате влияния границ наноструктур на рассеяние фононов и электронов. В частности, рассеяние фононов происходит не только в результате столкновения с электронами, но и на границах зерен, что приводит к уменьшению теплопроводности. Изменяя структуру низкоразмерных объектов, можно ожидать, что электропроводность будет уменьшаться в меньшей степени, чем теплопроводность. В итоге это приведет к росту термоэлектрической добротности.

Таким образом, исследование теплового транспорта в тонкопленочных халькогенидах свинца актуально для оценки их термоэлектрических качеств. В данной работе проведены полностью бесконтактные лазерно-оптические измерения тангенциальной температуропроводности тонких наноструктурированных пленок PbTe с примесью сурьмы и висмута. Исследования выполнены методом пространственно-модуляционной спектроскопии (метод динамических решеток).

### 2. Пленочные структуры PbTe : Bi(Sb) и технология синтеза

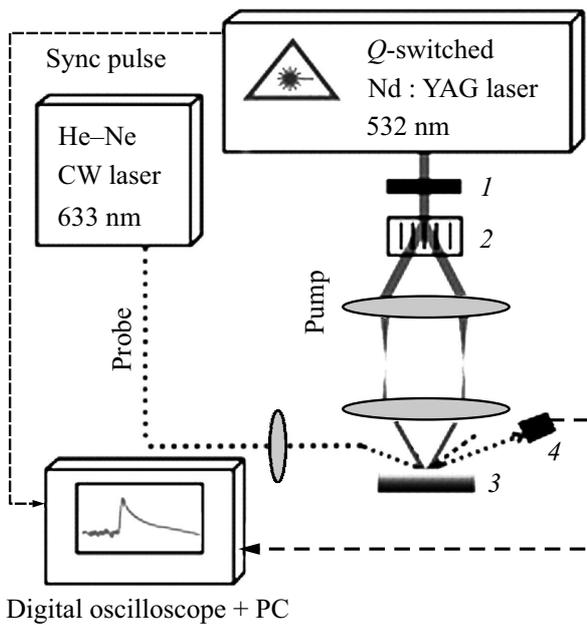
Для получения пленок использовался метод термического испарения в вакууме. В качестве навески для испарения применялись синтезированные соединения теллурида свинца, легированные висмутом или сурьмой (0.1 ат%). Синтез соединений проводился путем прямого сплавления компонентов в запаянных кварцевых ампулах. Исходными компонентами для синтеза служили свинец марки С-000, теллур марки Т-В4, сурьма марки Су-000 и висмут марки Ви-000. Класс чистоты 99.999%.

Пленки наносились на стекло и свежие сколы (0001) мусковита. Температура испарителя и подложки составляла 700 и 200 °С соответственно. Толщина пленок варьировалась в пределах 0.3–2.4 мкм и контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Согласно выполненным измерениям, удельная электропроводность и коэффициент Зеебека для пленок PbTe:Bi составили соответственно  $250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и 200 мкВ/К.

Исследования явлений переноса заряда показали, что для пленок PbTe:Bi(Sb), осажденных при температурах выше 200 °С, основной вклад в суммарную подвижность носителей заряда вносит диффузное рассеяние на поверхности. При более низких температурах осаждения проявляется дополнительное рассеяние носителей на границах зерен, что объясняется достаточно большими размерами кристаллитов [4,5].

### 3. Методика тепловых измерений и экспериментальная установка

Исследования теплопереноса в пленках теллурида свинца выполнены методом динамических решеток, который заключается в том, что поглощающий свет образец возбуждают двумя интерферирующими между собой пучками лазерного излучения [7,8]. В результате



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки. 1 — аттенуатор, 2 — дифракционный светоделитель, 3 — образец, 4 — фотодетектор.

пространственно-периодического воздействия на образец в нем формируется динамическая дифракционная решетка, которую зондируют лазером непрерывного действия. Исследованию подлежит кинетика затухания сигнала дифракции. Схема экспериментальной установки для изучения тепловых свойств пленок представлена на рис. 1.

Возбуждение образцов осуществлялось световым пучком от моноимпульсного YAG:Nd-лазера (модель LS-2137U/2, LOTIS-III, Минск) на длине волны 532 нм с длительностью и частотой следования импульсов 8 нс и 10 Гц соответственно. Зона возбуждения зондировалась непрерывным гелий-неоновым лазером мощностью 40 мВт на длине волны 633 нм. Сигнал дифракции фотометрировался регистрирующей системой в составе фотоэлектронного умножителя (модель H6780-20, Hamamatsu) и осциллографа (модель TDS 3032B, Tektronix), соединенных с компьютером для обработки зарегистрированных кинетик. Ширина функции импульсного отклика системы 14 нс по полувысоте.

Поскольку полоса пропускания пленочных термоэлектриков на основе соединений PbTe лежит в диапазоне более 5 мкм, тепловое возбуждение образцов носит существенно поверхностный характер, а сигнал дифракции можно наблюдать только в отраженном свете. В момент действия лазерного импульса на поверхности пленки формируются динамические решетки трех типов: рельефная решетка вследствие нагрева и термического расширения материала в приповерхностной зоне пленки, а также амплитудная и фазовая решетки термоотражения от поверхности.

В общем случае динамика релаксации сигнала дифракции имеет сложный характер, так как термоотклик формируется суммой вкладов трех вышеуказанных решеток и определяется теплопереносом как вдоль, так и нормально поверхности. Этот двумерный случай рассмотрен теоретически [9,10], а также экспериментально реализован на примере измерения температуропроводности монокристаллической пленки PbTe, выращенной на подложке BaF<sub>2</sub> [10].

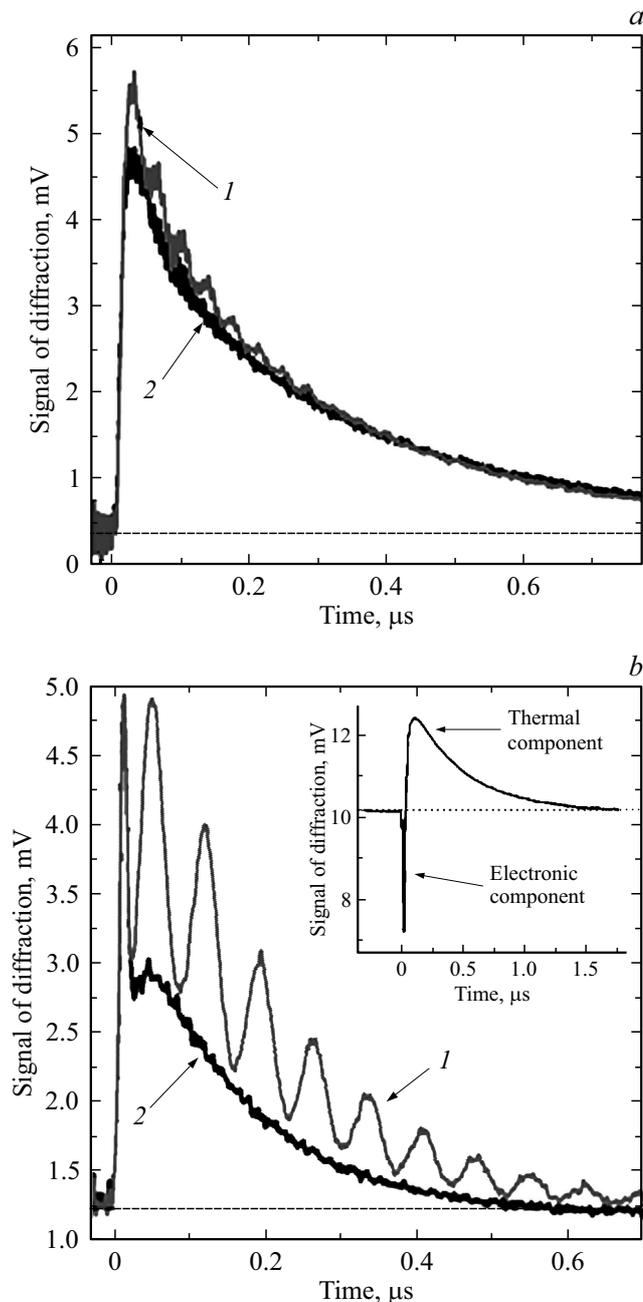
Чтобы упростить процедуру измерения и уменьшить погрешности теплового тестирования пленок, были созданы и использованы такие экспериментальные условия, чтобы основную роль в формировании сигнала дифракции играла решетка поверхностного рельефа. С этой целью на фотоприемник дополнительно направлялся слабый пучок гомодина, когерентный и коллинеарный по отношению к сигнальному пучку дифракции. Для его создания использовалась перманентная решетка в контакте с исследуемой пленкой. Разность фаз между этими интерферирующими полями устанавливалась такой, чтобы сигнал дифракции от фазовой решетки поверхностного рельефа усиливался и становился заметно больше, чем сигнал от амплитудной решетки термоотражения. Первое применение поля гомодина для интерференционного усиления сигнала дифракции на динамической решетке реализовано в работе [11], где для его создания на поверхность образца наносилась тонкая царапина, рассеивающая свет в сторону фотодетектора.

О роли фазовой решетки термоотражения будет сказано в разд. 5. Накопленные и обработанные по специальной программе затухающие сигналы дифракции моделировались под дополнительную функцию ошибок  $[\text{erfc}(t/\tau)^{0.5}]^2$  или  $\text{erfc}(t/\tau)^{0.5}$  в зависимости от амплитудно-фазовых параметров поля гомодина, и таким образом определялось время жизни тепловой решетки  $\tau$ . Величина температуропроводности  $\chi$  вычислялась по измеренным периоду решетки  $\Lambda$  и времени ее жизни из соотношения

$$\chi = \Lambda^2 / 4\pi^2 \tau. \quad (1)$$

#### 4. Тестирование модельных образцов

После подготовки установки к исследованию пленок в отраженном свете проведены контрольные измерения температуропроводности двух отражающих образцов: рабочего эталона из легированной стали 12X18H10T, изготовленного в ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург), с паспортным значением температуропроводности  $\chi = 0.040 \pm 6\% \text{ см}^2/\text{с}$ , а также узкозонного полупроводника германия со справочной величиной  $\chi = 0.35 \text{ см}^2/\text{с}$ . Такой выбор образцов был сделан вследствие того, что оба материала, как и теллурид свинца, имеют значительное поглощение света на длине волны 532 нм и, следовательно, возбуждаемые динамические решетки носят принципиально поверхностный характер.



**Рис. 2.** Кинетики сигнала дифракции, полученные при лазерном возбуждении поверхностей стального эталона (*a*) и монокристаллического германия (*b*) в воздухе (*1*) и вакууме (*2*). Период динамической решетки  $\Lambda = 25.5$  мкм. Горизонтальной прерывистой линией обозначен уровень мощности гомодина. Вставка на рис. *b* — германий в вакууме. В данном случае кинетика получена при повышенной мощности гомодина, поэтому одновременно регистрируются сигналы дифракции тепловой и электронной природы.

Кинетики затухания сигнала дифракции для двух образцов приведены на рис. 2. В обоих случаях на тепловые кинетики накладываются осцилляции сигнала, вызванные теплопередачей в тонкий прилегающий слой воздуха и формированием монохроматичной ультра-

звуковой волны. Частота осцилляций 10–12 МГц, что определяется скоростью распространения ультразвука в воздухе при данной его температуре. Для эталона амплитуда этих осцилляций невелика, и их присутствие не затрудняет обработку зарегистрированных графиков. Первое наблюдение и объяснение данного фотоакустического эффекта в воздухе содержится в работе [12]. Напротив, для германия эта амплитуда соизмерима с сигналом дифракции на тепловой решетке, и, чтобы уменьшить погрешности измерений, пластинка германия помещалась в вакуумную камеру.

На рис. 2, *b* в начале кинетик *1* и *2* виден короткий, но достаточно мощный пик дифракции, обусловленный формированием плазмы свободных носителей заряда. Благодаря применению пучка гомодина повышенной мощности на рис. 2, *b* (см. вставку) две компоненты дифракции зарегистрированы отдельно, что облегчает физическую трактовку полученного результата. Тот факт, что сигналы дифракции лежат по разные стороны относительно уровня гомодина, говорит о том, что фотоиндуцированные изменения показателя преломления электронной и тепловой природы в поверхностном слое образца противоположны по знаку. Аналогичные результаты были получены нами ранее при работе с алмазными образцами [13,14]. В работе [15] двухкомпонентный сигнал дифракции наблюдался также и при исследовании монокристаллического кремния. Естественно, что на рис. 2, *a* электронная компонента дифракции отсутствует.

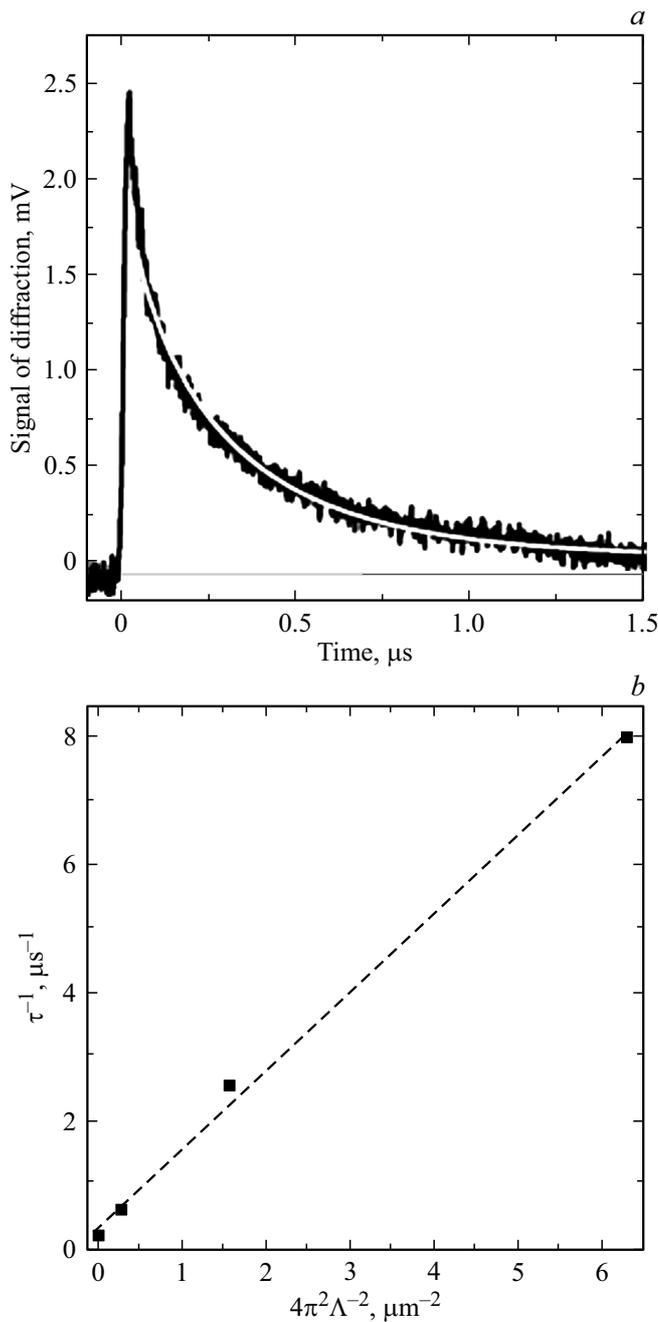
Согласно литературным данным, коэффициент диффузии носителей составляет величину порядка  $100 \text{ см}^2/\text{с}$ . Это значит, что при периоде решетки 25 мкм время жизни электронной компоненты дифракции, определяемое диффузионными процессами, не превышает нескольких наносекунд, и, следовательно, кинетика распада электронной компоненты дифракции используемой аппаратуры хотя и регистрируется, но не разрешается по времени.

Результат обработки ряда кинетик дифракции, полученных при возбуждении металлического эталона (см. рис. 2), дал среднюю величину температуропроводности  $0.038 \text{ см}^2/\text{с}$ , что с погрешностью 5% соответствует эталонному значению. Для образца германия получено среднее значение  $\chi = 0.41 \text{ см}^2/\text{с}$ . Это на 15% выше величины  $\chi$ , приведенной в справочниках.

По предварительно откалиброванной дифракционной эффективности решеток оценена высота их поверхностного рельефа, которая при данном уровне накачки составила величину менее  $10 \text{ \AA}$ .

## 5. Исследование теплопереноса в пленках на основе соединений РbТе

При исследовании пленок были учтены следующие обстоятельства. Во-первых, в сигнал дифракции в общем случае дают вклад три указанных выше типа



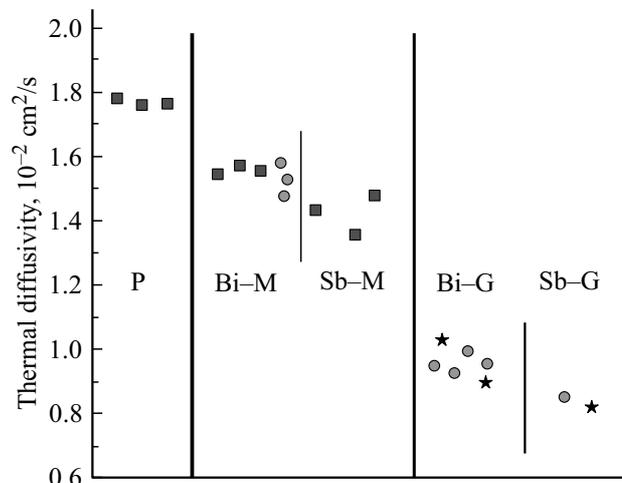
**Рис. 3.** *a* — сигнал дифракции в пленке беспримесного PbTe на стекле. Белая линия на графике — результат моделирования под функцию  $\text{erfc}(t/\tau)^{0.5}$ . *b* — итоговый график, построенный по результатам последовательного измерения времени жизни  $\tau$  тепловых решеток с периодами  $\Lambda = 2.5, 5.0, 11.3$  и  $25.0$  мкм в пленке PbTe:Bi толщиной 2.5 мкм на слюде. Точки — эксперимент, пунктирная линия — результат линейной аппроксимации.

дифракционных решеток и поэтому результирующая кинетика может иметь сложный характер. Во-вторых, в соответствии с результатами работы [10] две фазовые решетки — рельефная и термоотражения — находятся в противофазе по отношению друг к другу. В свя-

зи с этим при соизмеримых эффективностях данных решеток начальный участок кинетики должен иметь плавный переход сигнала от нуля к максимуму. Такая форма перехода обусловлена наличием этапа затухания фазовой решетки термоотражения. Эта закономерность видна на вставке рис. 2, *b*, где участие электронной решетки приводит к сглаживанию максимума дифракции в начальный момент формирования тепловой решетки. В-третьих, при периодах  $\Lambda$  более трех толщин пленки присутствие подложки может вносить ошибки в результаты измерений [9]. Однако входной контроль предоставленных образцов выявил особенности исследуемых пленок, которые значительно уменьшили роль факторов, указанных выше. Как показал анализ начальной части кинетик дифракции (типичный график, полученный при работе с пленками, представлен на рис. 3, *a*), сигнал дифракции имеет резкий переход от нуля к максимуму. Это говорит о том, что фазовая решетка термоотражения имеет небольшую эффективность по сравнению с эффективностью решетки поверхностного рельефа, и, следовательно, ее влияние можно не учитывать.

На рис. 3, *a* показана кинетика затухания сигнала дифракции на динамической решетке с периодом  $\Lambda = 5$  мкм в пленке беспримесного PbTe толщиной 1.3 мкм. Измеренная величина  $\chi$  составила  $1.72 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с с погрешностью менее 10%.

Было также установлено, что механический (а следовательно, и тепловой) контакт между пленкой и подложкой у большинства образцов оказался слабым вплоть до полного отслоения, так что некоторые участки пленок размером 2–3 мм находились в свободном состоянии. Это сделало возможным использовать для измерения  $\chi$  динамические решетки не только с малым, но и с большим пространственным периодом, что повысило надежность измерений. Отсутствие влияния подложки на результат измерения температуропроводности демон-



**Рис. 4.** Результаты измерения температуропроводности пленок PbTe, допированных висмутом (Bi) и сурьмой (Sb), на подложках из мусковита (M) и стекла (G) в сравнении с беспримесной пленкой PbTe (P).

стрирует график на рис. 3, *b*, где приведены значения обратного времени жизни тепловых решеток при различных пространственных периодах — от 2.5 до 25 мкм. В соответствии с выражением (1) тангенс угла между осью  $x$  и линией аппроксимации дает среднее значение  $\chi$ , равное  $1.35 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$  с погрешностью  $\pm 6\%$ . Такие же графики были построены по результатам исследования остальных образцов. Общий итог теплового тестирования пленок приведен на рис. 4.

Из рисунка видно, что наибольший эффект уменьшения температуропроводности достигнут у пленок  $\text{PbTe}:\text{Sb}$  на стекле. Как и в случае германия и металлического эталона, при периоде решетки 25 мкм помимо тепловой компоненты регистрировались ультразвуковые колебания, хотя и незначительной амплитуды.

## 6. Заключение

Проведенные исследования временных и амплитудных свойств динамических решеток, регистрируемых в тонких пленках легированного теллурида свинца на подложках, указывают на то, что основной вклад в сигнал дифракции дает фазовая рельефная решетка на поверхности пленки, вызванная тепловым расширением ее приповерхностного слоя. Вклад в сигнал дифракции от решеток, сформированных за счет изменения показателя преломления на поверхности допированных пленок, заметно меньше. Об этом свидетельствует форма начальной части зарегистрированных сигналов дифракции с резким переходом кинетик от возбуждения к стадии релаксации.

Обнаруженный эффект полного или частичного отслоения позволил рассматривать пленку в выбранных участках как теплоизолированный от подложки слой и возбуждать динамические решетки с расширенным диапазоном периодов  $\Lambda$  от 2.5 до 25 мкм. В итоге проведенных измерений пленок толщиной 1.5–2.5 мкм установлено, что допирование пленок теллурида свинца висмутом и сурьмой приводит к заметному уменьшению температуропроводности пленок по сравнению с пленкой  $\text{PbTe}$  без допирования.

В отличие от монокристаллического германия (см. рис. 2, *b*), сигнал дифракции от электронной компоненты при возбуждении полупроводниковых пленок теллурида свинца в зону фундаментального поглощения не обнаружен. Одна из причин этого связана с тем, что, согласно имеющимся данным других авторов о типичных величинах подвижности носителей заряда в  $\text{PbTe}$ , время жизни электронной решетки, обусловленное диффузионными процессами, лежит в диапазоне менее 1 нс. Это далеко за пределами временного разрешения использованной нами системы детектирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (гранты № Ф13К-063 и № Ф16К-054), а также государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № F73/38-2017).

## Список литературы

- [1] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, **180**, 821 (2010).
- [2] A.N. Shimko, G.E. Malashkevich, D.M. Freik, L.I. Nykyruy, V.G. Lytovchenko. J. Appl. Spectroscopy, **80**, 932 (2014).
- [3] L. Yanga, Z.-G. Chena, M. Honga, L. Wangc, D. Kongc, L. Huanga, G. Hana, Y. Zoua, M. Darguscha, J. Zou. Nano Energy, **31**, 105 (2017).
- [4] D.M. Freik, B.S. Dzundza, M.A. Lopyanko, Ya.S. Yavorsky, A.I. Tkachuk, R.B. Letsyn. J. Nano- and Electronic Phys., **4**, 02012 (2012).
- [5] B.S. Dzundza, V.V. Bachuk, G.E. Malashkevych O.L. Sokolov. Phys. Chem. Solid State, **11**, 110 (2010).
- [6] L. Kungumadevi, R. Sathyamoorthy. Adv. Condens. Matter Phys., **2012** (1–2), doi: 10.11555/2012/763209.
- [7] Е.В. Ивакин. Оптик. журн, **67**, 27 (2000).
- [8] E.V. Ivakin, I.G. Kisialiou, O.L. Antipov. Optical Mater., **35**, 499 (2013).
- [9] O. Kading, H. Skurk, A. Maznev, E. Matthias. Appl. Phys. A, **61**, 253 (1995).
- [10] J.A. Johnson, A.A. Maznev, K.A. Nelson, M.T. Bulsara, E.A. Fitzgerald, T.C. Harman, S. Calawa, C.J. Vineis, G. Turner. J. Appl. Phys., **111**, 023503 (2012).
- [11] D.W. Pohl, S.E. Schwarz, V. Irniger. Phys. Rev. Lett., **31**, 32 (1973).
- [12] B. Zhang, R.E. Imhof. Proc. Royal Soc. (London), **456**, 2781 (2000).
- [13] E.V. Ivakin, A.V. Sukhadolau, V.G. Ralchenko, A.V. Vlasov. Proc. SPIE, **5121**, 253 (2002).
- [14] Е.В. Ивакин, И.Г. Киселёв, В.Г. Ральченко, А.П. Большаков, Е.Е. Ашкинази, Г.В. Шаронов. Квант. электрон., **44**, 1055 (2014).
- [15] H.J. Eichler, F. Massmann, E. Biselli, K. Richter, M. Glotz, X. Yang. Phys. Rev., **36**, 3247 (1987).

Редактор Г.А. Оганесян

## Optical studies of heat transfer in thin films $\text{PbTe}:\text{Bi}(\text{Sb})$

E.V. Ivakin<sup>1</sup>, I.G. Kisialiou<sup>1</sup>, L.I. Nykyruy<sup>2</sup>, Y.S. Yavorsky<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences, 220072 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> Stefanik Precarpathian National University, 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

**Abstract** Bi- and Sb-doped 0.3 to 2.4  $\mu\text{m}$  thick lead telluride films were deposited on glass and muscovite substrates by the method of thermal evaporation in vacuum. Electrical and thermal properties of the films were studied. We applied the technique of surface transient gratings for contact-free measurement of the in-plane thermal diffusivity. This shown that the heat transfer parameter of doped films noticeably decreased as compared to undoped  $\text{PbTe}$ .