

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Волобуєв Валентин Віталійович

УДК 621.315.5; 621.36;  
535.37; 538.955; 539.23

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ  
НАДГРАТОК EuS-PbS

01.04.10. – Фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2004 р.

Дисертацією є рукопис.

**Робота виконана** у Національному технічному університеті „Харківський політехнічний інститут”  
Міністерства освіти і науки України, м. Харків

**Науковий керівник:** кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник

**Сіпатов Олександр Юрійович,**

Національний технічний університет  
„Харківський політехнічний інститут”,  
кафедра фізики металів та напівпровідників

**Офіційні опоненти:** доктор фіз.-мат. наук, професор

**Агєєв Леонід Опанасович,**

Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна,  
завідувач кафедри фізичної оптики

доктор фіз.-мат. наук, професор

**Фінкель Віталій Олександрович,**

Національний науковий центр НАН України  
„Харківський фізико-технічний інститут”,  
керівник лабораторії фізичного матеріалознавства функціональних керамік

**Провідна установа:** Інститут фізики напівпровідників НАН України,

відділення фізико-технологічних проблем напівпровідникової інфрачервоної  
техніки, м. Київ

Захист відбудеться „20” жовтня 2004 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої  
ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України

Адреса: 61001, м. Харків, пр. Леніна, 60

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту монокристалів НАН України

Автореферат розісланий „3” вересня 2004 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат фізико-математичних наук

Добротворська М.В

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Бурхливий розвиток вакуумної техніки, мікроелектроніки і нанотехнології привів до створення напівпровідникових тонких плівок, надграток (НГ), структур з квантовими ямами та інших низьковимірних структур. Поява в низьковимірних системах різних розмірних ефектів надає їм унікальні фізичні властивості, недосяжні в масивному стані, що робить такі системи унікальним об'єктом як для фундаментальних досліджень фізики напівпровідників, так і для створення нових функціональних елементів напівпровідникових приладів.

В даний час добре вивченими є оптичні та електричні властивості тонких плівок і НГ. Проте робіт, присвячених дослідженням термоелектричних і магнітних властивостей низьковимірних напівпровідникових структур, незрівнянно менше, хоча саме ці властивості можуть бути корисними для створення нових класів напівпровідникових приладів.

Потреба сучасної мікроелектроніки в охолодженні мікрочіпів та їх частин і пошук нових альтернативних джерел енергії змусили дослідників повернутися до старого питання про можливість створення мікроохолоджувачів та генераторів електричної енергії, працюючих на ефектах Пельтьє і Зеебека. До теперішнього часу прототипи подібних приладів мають низький ККД, який визначається малою величиною добротності матеріалів. В теоретичних роботах останнього часу було показано, що високі значення термоелектричної добротності можуть бути досягнуті в низьковимірних структурах. Проте дана теорія ще не отримала достовірного експериментального підтвердження.

Великий інтерес також представляє вивчення магнітних властивостей напівпровідникових НГ, де феромагнітні шари розділені прошарками немагнітного матеріалу. Такі дослідження дозволяють встановити закономірності управління та контролю магнітного впорядкування намагніченостей феромагнітних шарів, що може призвести як до створення нових магніторезистивних та магнітооптичних приладів, так і до розвитку нової області мікроелектроніки – спінтроніки (спінполяризованої електроніки), де контролюється не тільки величина струму, але і спіновий стан носіїв заряду.

Найцікавішим і важливим як з погляду фундаментальної, так і прикладної фізики, для магнітних багат шарових структур є дослідження міжшарової обмінної взаємодії магнітних шарів через немагнітні прошарки. До теперішнього часу міжшарова обмінна взаємодія досліджена та пояснена для металевих систем, де вона виникає за рахунок квантової інтерференції електронів провідності. Можливість та природа такої взаємодії для напівпровідникових структур, де концентрації носіїв на декілька порядків нижче, до теперішнього часу залишалася не з'ясованою.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.** Робота виконувалася на кафедрі фізики металів і напівпровідників відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету “ХПІ” та в рамках міжнародних проектів:

1. “Інтердифузія в надтонких шарах багатошарових композицій та надграток” (номер держреєстрації 0197У001910, 1997 - 1999 р.р.);
2. “Структура та властивості тонкоплівкових конденсованих систем з екстремальними параметрами” (номер держреєстрації 0100У001688, 2000-2002 р.р.);
3. “New low dimensional AIV-BVI semiconductor structures with high thermoelectric performance” (INTAS-проект № 96-0535, 1997 - 2000 р.р.);
4. “Physical principles for optimization thermoelectric properties IV-VI based superlattices” (CRDF-проект № UE2-2069, 2000 - 2002 р.р.);
5. “Studies of ferromagnetic semiconductor superlattices based on IV-VI compounds by neutron and synchrotron radiation scattering” (CRDF проект № UP2-2444-КН-02, 2002 – 2004 р.р.).

**Мета і задачі дослідження.** Мета даної роботи – встановлення закономірностей впливу розмірних ефектів на магнітні та термоелектричні властивості надграток EuS-PbS. У зв'язку з цим в роботі ставилися такі задачі:

1. Отримати якісні зразки НГ, вивчити можливість отримання даних структур з надтонкими шарами, дослідити їх структуру, фазовий склад та термічну стабільність.
2. Дослідити енергетичний спектр носіїв заряду і встановити наявність розмірного квантування в надгратках EuS-PbS.
3. Дослідити термоелектричні характеристики отриманих зразків і порівняти їх з даними для масивних напівпровідників.
4. З'ясувати можливість існування в напівпровідникових НГ EuS-PbS міжшарової обмінної взаємодії феромагнітних шарів через немагнітні прошарки.

*Об'єкт дослідження* – низьковимірні напівпровідникові структури та розмірні ефекти в них.

*Предмет дослідження* – надгратки EuS-PbS і їх термоелектричні та магнітні властивості.

*Методи дослідження.* Виготовлення всіх досліджуваних в роботі зразків здійснювалося за допомогою вакуумної конденсації, шляхом термічного випарування сульфідів свинцю та електронно-променевого випарування сульфідів європію. Вивчення структури та фазового складу проводилося методами рентгенівської дифрактометрії та електронної мікроскопії. Для дослідження термічної стабільності НГ використовувалися відпали зразків при різних температурах та рентгенівська дифрактометрія. Наявність квантово-розмірних рівнів в шарах PbS встановлювалася за допомогою фотолюмінесценції. Електрична провідність вимірювалася стандартним чотиризондовим методом, а термо-е.р.с. на спеціальній установці з мідними притискними контактами. Дослідження фазового переходу у феромагнітний стан шарів EuS здійснювалося по

зміні намагніченості в інтервалі температур від кімнатної до гелієвої за допомогою SQUIDa та Lake Shore магнетометра. За допомогою нейтронної дифрактометрії, SQUIDa та ефекту Керра проводилися дослідження міжшарової обмінної взаємодії.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше для напівпровідникових магнітних багат шарових структур встановлена наявність міжшарової обмінної взаємодії феромагнітних шарів через немагнітні прошарки, яка приводить до антиферомагнітного (АФМ) впорядкування магнітних шарів (намагніченості сусідніх шарів направлені в протилежному напрямі).

2. Вперше для надграток EuS-PbS експериментально продемонстровано істотне збільшення термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  (до 34 мкВт/см·К<sup>2</sup>) при зменшенні товщини прошарків PbS до 1 нм у порівнянні з масивними кристалами (16 мкВт/см·К<sup>2</sup>) та одношаровими плівками (0,69 мкВт/см·К<sup>2</sup>) PbS.

3. Вперше для надграток EuS-PbS визначені коефіцієнти взаємодифузії матеріалів шарів, розраховані значення енергії активації ( $E = 1,22$  еВ) та передекспоненційного множника ( $D_0 = 2,2 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) і встановлено, що ширина перемішаної зони, що формується в процесі виготовлення надграток, не перевищує товщини моноатомного шару.

4. Вперше для виродженого електронного газу у надгратці з потенціалом Кроніга-Пенні з урахуванням залежності ефективної маси електронів в ямах від енергії при розсіянні електронів на домішках розраховані термоелектричні характеристики надграток (коефіцієнт Зеебека, електропровідність, фактор потужності і електронна теплопровідність). Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними для надграток EuS-PbS.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані в роботі результати вказують на можливість істотного поліпшення термоелектричних характеристик в низьковимірних структурах у порівнянні з масивними напівпровідниковими матеріалами, що відкриває можливості для створення нового покоління безшумних, портативних охолоджувачів та генераторів електричного струму, що не поступаються сучасним механічним аналогам. Визначення коефіцієнтів взаємодифузії шарів НГ EuS-PbS дозволяє оцінити температурний інтервал та час роботи приладів, що використовують дані структури як функціональні елементи. Наявність в напівпровідникових надгратках з феромагнітними шарами, розділеними тонкими немагнітними прошарками, міжшарової обмінної взаємодії робить можливим створення нових магніторезистивних приладів, надшвидкісної комп'ютерної пам'яті, дає можливість управління спіновим станом носіїв заряду, що є ще одним кроком на шляху створення квантового комп'ютера.

**Особистий внесок здобувача.** У працях [1-11] автор Волобуєв В.В. приймав безпосередню участь у формуванні напрямку дослідження, обробці експериментальних результатів, розробці

фізичних моделей і механізмів встановлених процесів, а також формулювання висновків. Автором безпосередньо були виготовленні зразки надграток та досліджена їх структура.

У працях [1, 8] безпосередньо автором були зміряні термоелектричні характеристики надграток EuS-PbS.

Конкретний внесок співавторів в опубліковані роботи приведені в примітці до списку використаних джерел дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені та доповідалися на 27-й міжнародній школі по фізиці напівпровідникових сполук, Яшовець, Польща, 1998 р. (XXVII Int. School on Phys.of Semicond. Compounds, Jaszowiec, Poland, 1998); 30-й міжнародній школі по фізиці напівпровідникових сполук, Яшовець, Польща, 2001 р. (XXX Int. School on Phys.of Semicond. Compounds, Jaszowiec, Poland, 2001); 31-й міжнародній школі по фізиці напівпровідникових сполук, Яшовець, Польща, 2002 р. (XXXI Int. School on Phys.of Semicond. Compounds, Jaszowiec, Poland, 2002); 18-й міжнародній конференції по термоелектриці, Балтімор, США, 1999 р. (18-th Int. Conf. on Thermoelectrics, Baltimore, USA, 1999); 5-й міжнародній конференції “Фізичні явища в твердих тілах”, Харків, 2001 р.; 2-й міжнародній конференції з напівпровідникової спінтроніки та квантової інформаційної технології, Брюгге, Бельгія, 2003 р. (2 Int. Conf. on Semiconductor Spintronics and Quantum Information Technology “Spintech”, Brugge, 2003).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, серед них 4 статті в спеціалізованих наукових журналах, 7 докладів на конференціях.

**Структура дисертації.** Дисертація складається із вступу, 5-ти розділів, висновків, списку використаних джерел (212 джерел). Вона містить 122 сторінки, 41 рисунок та 1 примітку.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**Вступ** містить обґрунтування актуальності вибраної теми дослідження та необхідності його проведення, мету і задачі, які потрібно вирішити. Відзначена наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

**В першому розділі**, присвяченому огляду літературних даних, описані результати робіт по термоелектричним властивостям як масивних напівпровідникових матеріалів, так і низьковимірних структур. Висловлена суть теоретичних робіт, в яких показано, що використання НГ як функціональних матеріалів для термоелектричних перетворювачів може істотно поліпшити їх характеристики. Вказано на необхідність експериментального підтвердження теоретичних прогнозів. Зібрана та систематизована інформація по дослідженню міжшарової обмінної взаємодії шарів феромагнітних металів через немагнітні прошарки металів та напівпровідників. Вказано на

відсутність в літературі достатньої кількості робіт, де б вивчалася міжшарова обмінна взаємодія в повністю напівпровідникових системах. Звернуто увагу на важливість досліджень магнітних властивостей таких систем для нового напрямку мікроелектроніки – спінтроніки.

Далі описані фізичні властивості сульфідів свинцю і європію. Вказано на можливість отримання повністю напівпровідникових гетероструктур з шарами широкозонного феромагнітного матеріалу EuS та немагнітного вузькозонного матеріалу PbS, який має відносно добрі термоелектричні характеристики. Зроблений висновок про необхідність отримання надграток EuS-PbS з надтонкими шарами та унікальність цієї системи для проведення досліджень, пов'язаних з впливом розмірних ефектів на термоелектричні та магнітні властивості.

**У другому розділі** описані методики виготовлення і дослідження зразків тонких плівок та багатошарових пліткових композицій на основі EuS та PbS. Як метод формування пліткових систем використовувалося термічне випаровування сульфиду свинцю і електроннопроменеве випаровування сульфиду європію у вакуумі  $10^{-5}$  Па. Швидкість конденсації та товщини шарів контролювалися за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора. Для вивчення структури та фазового складу отриманих зразків була використана електронна мікроскопія, електронна та рентгенівська дифракція, яка також дозволила визначити періоди та товщину шарів надграток.

Вивчення термічної стабільності та перемішування матеріалів шарів в надгратках досліджувалося за допомогою рентгенівської дифрактометрії. Для цього були проведені серії дифузійних відпалів у вакуумі  $10^{-3}$  Па при температурах 543, 593 і 673 К.

Розмірне квантування досліджувалося методом фотолюмінесценції. Для збудження використовувався YAG:Nd імпульсний лазер з енергією фотонів 1,16 та 2,33 еВ, з тривалістю імпульсу 6 нс. Вимірювання проводилися при гелієвих температурах.

Вимірювання термоелектричних характеристик, а саме електропровідності та термо-е.р.с. проводилися при кімнатних температурах. Електропровідність мірялася стандартним 4-х зондовим методом, а термо-е.р.с. на спеціальній установці з притискними мідними контактами.

За допомогою нейтронної дифракції, SQUIDa та ефекту Керра велося вивчення міжшарової обмінної взаємодії. Для отримання залежності намагніченості від температури використовувалися SQUID та Lake Shore магнетометр.

**У третьому розділі** “Епітаксійний зріст та структура надграток EuS-PbS” методами електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції було встановлено, що завдяки малій невідповідності в періодах решіток ( $f \sim 0,5\%$ ), однакового структурному типу (NaCl) та однакового типу хімічного зв'язку (йонно-ковалентний) сульфід свинцю і європію в орієнтації (001) зростають один на одному пошарово (механізм Франка - Ван-дер-Мерве), формуючи монокристалічні епітаксійні шари (рис. 1). Це дає можливість створювати надгратки EuS-PbS з надтонкими шарами

аж до 1 моношару (рис. 2). Дислокації невідповідності на міжфазних межах відсутні, і шари знаходяться в пружнодеформованому стані.

Рентгенівська дифракція підтвердила високу якість зразків НГ: на рентгенограмах присутні рефлекси-сателіти аж до 4-го порядку, що свідчить про різкість міжфазних меж та добру періодичність шарів. По зміні інтенсивності рефлексів-сателітів в процесі відпалу були визначені коефіцієнти взаємодифузії матеріалів шарів:  $D = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T=543 \text{ K}$ );  $D = 6,4 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T=593 \text{ K}$ );  $D = 1,7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T=623 \text{ K}$ ), які дозволили визначити величину перемішаної зони ( $X = 0,1 \text{ нм}$ ), що формується в процесі отримання НГ при  $T=523 \text{ K}$ .

Встановлено, що в НГ EuS-PbS спостерігаються ефекти розмірного квантування їх енергетичного спектру (рис.3), про що свідчить зміна спектрів їх фотолюмінесценції при зміні товщини шарів та рівнів збудження.

Таким чином, в даному розділі продемонстрована можливість отримання високоякісних термічно стабільних зразків НГ EuS-PbS з різкими межами розділу та надтонкими монокристалічними шарами, в яких спостерігаються ефекти розмірного квантування, що робить дані структури дуже перспективними для дослідження їх термоелектричних та магнітних властивостей.

**У четвертому розділі “Термоелектричні властивості надграток EuS-PbS”** експериментально продемонстровано істотне збільшення термоелектричної потужності  $\alpha^2 \sigma$  для НГ EuS-PbS з малою товщиною прошарків PbS  $\sim 1 \text{ нм}$  у порівнянні з масивними кристалами PbS. Максимальне значення  $\alpha^2 \sigma$ , яке досягається для НГ EuS-PbS при ширині квантової ями PbS  $1 \text{ нм}$ , дорівнює  $34 \text{ мкВт}/\text{см} \cdot \text{K}^2$ , що істотно перевищує значення  $0,69 \text{ мкВт}/\text{см} \cdot \text{K}^2$ , отримане для одношарової плівки PbS, а також вище за значення  $16 \text{ мкВт}/\text{см} \cdot \text{K}^2$  для масивних монокристалів PbS. Коефіцієнт Зеебека зростає зі зменшенням ширини квантової ями  $a$  (товщина прошарку PbS), а електропровідність та термоелектрична потужність, що мають мінімуми в області  $a \sim 2 \text{ нм}$ , різко зростають при  $a \sim 1 \text{ нм}$  (рис. 4).

Така поведінка чинника потужності і електропровідності не співпадає з прогнозами теоретичних робіт, в яких розглядалося розсіяння електронів або в наближенні часу релаксації, або на оптичних та акустичних коливаннях решітки.

Тому вважаючи, що основний механізм розсіяння носіїв в ямах НГ з потенціалом Кроніга - Пенні пов'язаний з домішками, для випадку ферміївської статистики при заповненні електронами лише нижньої мінізони були отримані вирази для електропровідності, коефіцієнта Зеебека та електронної теплопровідності НГ. Отримані вирази можна застосовувати в обмеженому інтервалі ширини квантових ям НГ, що визначається концентрацією електронів в ямах  $n_0$ , параметрами потенціалу Кроніга-Пенні та температурою. Як і в опублікованих раніше теоретичних роботах, коефіцієнт Зеебека  $\alpha_{xx}$  в напрямі  $ox$  уздовж шарів НГ є спадаючою функцією ширини потенційної



ями  $a$  ( $\alpha_{xx} \sim 1 / n_0 a$ ). Проте провідність  $\sigma_{xx}$  та електронна теплопровідність  $\kappa_{xx}^e$  ведуть себе немонотонно із зростанням  $a$ , швидко спадаючи і утворюючи мінімум в області малих  $a$ . Для  $\sigma_{xx}$  і  $\kappa_{xx}^e$  передбачено помітне відхилення від закону Відемана - Франца. У напрямі  $oz$ , паралельному осі НГ, помітна термо-е.р.с. не виникає ( $\alpha_{zz} = 0$ ) і виконується співвідношення Відемана - Франца для  $\sigma_{zz}$  і  $\kappa_{zz}^e$ . Поведінка функції  $\sigma_{zz}(a)$  якісно змінюється при збільшенні висоти потенційних бар'єрів  $U$ . Для відносно невисоких бар'єрів  $\sigma_{zz}$  швидко спадає із зростанням  $a$ , тоді як для високих бар'єрів з'являється мінімум в області малих  $a$ , за яким слідує максимум  $\sigma_{zz}(a)$ .

Термоелектрична потужність  $P_{SL}(a) = \alpha_{xx}^2 \sigma_{xx}$  поводитья якісно подібно  $\sigma_{xx}(a)$  при відносно великих  $U$ , за винятком того, що за мінімумом слідує широкий максимум  $P_{SL}$ . Для малих  $U$  повинне спостерігатися монотонне зменшення  $P_{SL}$  із зростанням  $a$ . Велика термоелектрична ефективність  $ZT > 1$  може бути отримана лише для оптимально високих та вузьких бар'єрів і потенційних ям малої ширини.

В даній моделі перехід до НГ спектру електронів означає різке зменшення розсіяння електронів на домішках в потенційних ямах, що і обумовлює різке зростання  $\sigma_{xx}$  і  $P_{SL}$  при зменшенні ширини  $b$  і висоти  $U$  потенційних бар'єрів та появу мінімумів  $\sigma_{xx}(a)$  та  $P_{SL}(a)$  в області малих  $a$ .

Експериментальні дані не тільки для НГ PbS/EuS (001) але і для Pb(Te,Se)/PbSr(Te,Se) підтверджують можливість реалізації передбаченої нами поведінки  $\sigma_{xx}$  та  $P_{SL}$ . Приведені оцінки показують, що НГ на основі халькогенідів свинцю та рідкоземельних елементів можуть забезпечити високі значення термоелектричної ефективності  $ZT > 1$ .

**У п'ятому розділі** “Магнітні властивості НГ EuS-PbS” були досліджені фазовий перехід парамагнетик-феромагнетик і впорядкування намагніченностей в шарах EuS.

Наявність і особливості переходу у феромагнітний стан шарів EuS у складі НГ визначалася по залежності намагніченості від температури. Встановлено, що температура фазового переходу для шару EuS товщиною 30 нм з парамагнітного стану в феромагнітний, що визначається як точка перегину на кривій намагніченості від температури  $M(T)$ , складає 17,3 К для зразка на підкладці KCl, та 13,6 К для зразка на BaF<sub>2</sub>, що істотно відрізняється від табличного значення температури Кюрі  $T_K$  для масивного EuS ( $T_K = 16,6$  К). Така зміна температури Кюрі може бути пояснена дією термічно індукованих напруг в системі плівка - підкладка через відмінність їх термічних коефіцієнтів розширення.

В наступній частині розділу приведені дослідження НГ EuS-PbS (товщина PbS варіювалася від 0,45 до 5 нм) за допомогою магнітооптичного ефекту Керра (МОЕК), для якого кут повороту площини поляризації лазерного випромінювання прямо пропорційний намагніченості зразка. Для НГ в орієнтації (001) на підкладках KCl при товщині прошарку PbS  $\leq 1,2$  нм петлі гістерезису НГ (рис.5) мають низьке значення залишкової намагніченості ( $\sim 20\%$ ), а на залежності намагніченості

від температури в слабких магнітних полях ( $H \leq 30$  Е) з'являється максимум (рис.6). Дані результати свідчать про наявність антиферомагнітної обмінної взаємодії між феромагнітними шарами EuS через немагнітний прошарок PbS, що приводить до антипаралельного впорядкування намагніченостей сусідніх магнітних шарів. Відсутність такого впорядкування для НГ в орієнтації (111) на підкладках BaF<sub>2</sub> можливо зумовлена острівковим механізмом зросту шарів один на одному (що робить прошарки при малій товщині несучільними), внаслідок чого сусідні шари EuS мають безліч “закороток” або контактів один з одним, що приводить до їх намагніченості в одному напрямі. При великій товщині прошарків АФМ взаємодія не спостерігається через дію зовнішніх магнітних полів. Аналогічні результати отримані при дослідженні петель гістерезису та температурно-польової залежності намагніченості за допомогою SQUIDA. Більш того, завдяки більшій чутливості даного методу на петлях гістерезису НГ вдалося зафіксувати скачки-сходинки, характерні для АФМ взаємодії магнітних шарів.

Найбільш ефективним та наочним методом вивчення міжшарової обмінної взаємодії є дифракція нейтронів, оскільки вона дозволяє вивчати магнітну структуру НГ при відсутності зовнішніх магнітних полів, які можуть змінювати напрям намагніченості магнітних шарів у разі слабкої міжшарової взаємодії.

Результати досліджень за допомогою дифракції нейтронів дозволили однозначно говорити про наявність антиферомагнітної міжшарової обмінної взаємодії в НГ EuS-PbS/(001)KCl при товщині прошарку PbS в діапазоні 0,4 - 5 нм. На нейтронограмах НГ (рис. 7а) з'являються максимуми, характерні для АФМ впорядкування і пов'язані з подвоєнням магнітного періоду у порівнянні із структурним періодом. Крім того, при порівнянні результатів дифракції нейтронів при температурах нижче і вище за температуру Кюрі можна отримати картину дифракції тільки від магнітної складової НГ (рис. 7б). Відсутність на ній центрального піку також свідчить про АФМ впорядкування. Таким чином, вперше для повністю напівпровідникових систем EuS-PbS встановлена наявність сильної міжшарової обмінної взаємодії, що призводить до антипаралельного впорядкування намагніченостей у сусідніх феромагнітних шарах при товщині прошарків в діапазоні 0,4 – 5 нм.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена задача по виявленню нових ефектів в магнітних та термоелектричних властивостях напівпровідникових надграток EuS-PbS, обумовлених квантуванням спектру носіїв заряду в потенційних ямах PbS. За допомогою методу вакуумної конденсації отримані зразки епітаксійних надграток EuS-PbS з надтонкими (до 0,45 нм) шарами. В результаті комплексного застосування методів рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та фотолюмінесценції проведені систематичні дослідження структури, електронного спектру та

термічної стабільності даних надграток. Вперше досліджені термоелектричні характеристики надграток та встановлена їх залежність від товщини квантової ями PbS. За допомогою трьох різних методів (SQUIDa, магнітооптичного ефекту Керра та дифракції нейтронів) досліджена можливість існування міжшарової обмінної взаємодії в багатошарових структурах EuS-PbS, де шари феромагнітного напівпровідника розділені немагнітними напівпровідниковими прошарками.

В роботі зроблені наступні наукові та практичні висновки:

1. Показано, що сульфід свинцю та європію в орієнтації (001) зростають один на одному пошарово (механізм Франка-ван-дер-Мерве), внаслідок чого формуються монокристалічні шари двох речовин зі ступенем досконалості кристалічної структури не гірше, ніж у підкладок. Методами термічного випаровування та вакуумної конденсації досягнуто відтворне виготовлення надграток EuS-PbS з товщиною шарів до одного моношару. Встановлено, що надгратки EuS-PbS мають строгу періодичність і різкі межі розділу, про що свідчить наявність на їх рентгенограмах рефлексів-сателітів дальніх порядків.

2. По зміні інтенсивності рефлексів-сателітів визначені ефективні коефіцієнти взаємодифузії компонентів шарів надграток EuS-PbS, значення яких рівняються  $D = 1,1 \times 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T = 543 \text{ K}$ );  $6,4 \times 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T = 593 \text{ K}$ );  $1,7 \times 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  ( $T = 623 \text{ K}$ ) та розраховані значення енергії активації ( $E = 1,22 \text{ eV}$ ) та передекспоненційного множника ( $D_0 = 2,2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ). На підставі цих даних встановлено, що ширина перемішаної зони, що формується в процесі виготовлення надграток при  $T = 523 \text{ K}$ , не перевищує товщини одного моношару.

3. Встановлено, що в надгратках EuS-PbS спостерігаються ефекти розмірного квантування їх енергетичного спектру, про що свідчить зміна спектрів їх фотолюмінесценції при зміні товщини шарів та рівнів збудження.

4. Експериментально продемонстровано істотне збільшення термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  для надграток EuS-PbS з малою товщиною прошарків PbS  $\sim 1 \text{ нм}$  у порівнянні з масивними кристалами та плівками PbS. Максимальне значення  $\alpha^2\sigma$ , яке досягається для надграток EuS-PbS при ширині квантової ями PbS 1 нм, рівняється  $34 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{K}^2$ , що істотно перевищує значення  $0,69 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{K}^2$ , отриманого для одношарової плівки PbS, а також вище за значення  $16 \text{ мкВт}/\text{см}\cdot\text{K}^2$  для масивних монокристалів PbS.

5. Вважаючи, що основний механізм розсіяння носіїв в ямах надграток з потенціалом Кроніга - Пенні пов'язаний з домішками, для випадку фермієвської статистики отримані вирази для електропровідності, коефіцієнта Зеебека та електронної теплопровідності надграток, які якісно описують експериментально отримані результати. Приведені оцінки показують, що надгратки на основі халькогенідів свинцю та рідкоземельних елементів можуть забезпечити високі значення термоелектричної ефективності  $ZT > 1$ , що робить їх перспективними для створення нових термоелектричних охолоджувачів і генераторів.

6. Вперше для магнітних напівпровідникових надграток EuS-PbS встановлена наявність міжшарової обмінної взаємодії ферромагнітних шарів EuS через немагнітні прошарки PbS, яка приводить до антиферромагнітного (АФМ) впорядкування магнітних шарів (намагніченості сусідніх шарів направлені в протилежному напрямі). Встановлено, що АФМ взаємодія в надгратках EuS-PbS спостерігається при товщинах прошарків PbS аж до 5,0 нм, що суттєво відрізняє дані структури від металевих магнітних багатошарових структур.

7. Наявність у напівпровідникових надгратках АФМ міжшарової взаємодії дає можливість управління спіновим станом носіїв заряду, робить можливим створення нових магніторезистивних приладів, надшвидкісної комп'ютерної пам'яті та джерел поляризованого електромагнітного випромінювання.

#### СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Sipatov A.Yu., **Volobuev V.V.**, Fedorov A.G., Rogacheva E.I., Krivulkin I. IV-VI based superlattices: new functional materials for thermoelectric applications // *Functional Materials*.- 1999.- Vol. 6, № 5.- P. 939-942.

2. Кепа Н., Kutner-Pielaszek J., Blinowski J., Twardowski A., Majkrzak C.F., Story T., Kacman P., Galazka R.R., Ха К., de Jonge H.J.M., Sipatov A.Yu., **Volobuev V.** and Giebultowicz T.M. Antiferromagnetic interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor EuS/PbS(001) superlattices // *Europhysics Letters*.- 2001.- Vol. 56, № 1.- P. 54 – 60.

3. Chernyshova M., Kowalczyk L., Szczerbakow A., Story T., Smits C.J.P., Swagten H.J.M., Swuste C.H.W., Ха J.K., de Jonge W.J.M., Sipatov A. Yu., **Volobuev V.V.** Magnetization EuS-PbS multilayers with antiferromagnetic interlayer coupling // *J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*.- 2003.- Vol. 16, № 1.- P. 213 – 216.

4. Зорченко В.В., Сипатов А.Ю., **Волобуев В.В.** Взаимодействие магнитных слоев и поляризация спинов электронов в четырехслойных структурах из ферромагнитного и немагнитного полупроводников. // *Физика низких температур*.- 2003.- Т. 29, № 11.- С. 1209 -1222.

5. Kowalczyk L., Sadowski J., Galazka R.R., Stachow-Wojcik A., Sipatov A.Yu., **Volobuev V.V.**, Smirnov V.A., Dugaev V.K. A photoluminescence study in PbS-EuS superlattices // *Acta Physica Polonica*.- 1998.- Vol. A94, № 3.- P. 397-400.

6. Kowalczyk L., Chernyshova M., Story T., Ха J.K., **Volobuev V.V.**, Sipatov A.Yu. Kerr effect investigations magnetic interlayer interactions in EuS-PbS multilayers // *Acta Physica Polonica*.- 2001.- Vol. A100, № 3.- P. 357 – 363.

7. Arciszewska M., Stachow-Wojcik A., Story T., Dobrowolski W., Dynowska E., Gwardiak M., Twardowski A., Galazka R.R., Sipatov A.Yu., **Volobuev V.V.** Effect stress on magnetic properties EuS-PbS structures // Abst. XXVII Int. School on Phys.of Semicond. Compounds.- Jaszowiec (Poland).- 1998.- P.149.
8. Sipatov A.Yu., **Volobuev V.V.**, Fedorov A.G., Rogacheva E.I., Krivulkin I. Thermoelectric characteristics PbS/EuS superlattices // Proc. 18-th Int. Conf. on Thermoelectrics.- Baltimore (USA).- 1999.- P.198 -200.
9. Сипатов А.Ю., **Волобуев В.В.** Магнитные свойства полупроводниковых сверхрешеток EuS-PbS // Материалы 5-й международной конференции Физические явления в твердых телах.- Харьков (Украина).- 2001.- С.91.
10. Chernyshova M., Lusakowska E., Domukhovski V., Graszka K., Szczrbakow A., Wrotek S., Kowalczyk L., Story T., Smits C.J.P., Swagten H.J.M., de Jonge W.J.M, Palosz W., Sipatov A.Yu., **Volobuev V.V.** Magnetic and structural properties EuS-PbS multilayers grown on n-PbS (100) substrates // Acta Physica Polonica.- 2002.- Vol. A102, № 4-5.- P.609 - 615.
11. Kowalczyk L., Chernyshova M., Story T., Szczrbakow A., **Volobuev V.**, Sipatov A. Yu., Photoluminescence ferromagnetic EuS-PbS semiconductor multilayers // Abst. 2 Int. Conf. on Semiconductor Spintronics and Quantum Information Technology “Spintech”.- Brugge (Belgium).- 2003.- P. 68.

## АНОТАЦІЇ

**Волобуєв В.В. Термоелектричні та магнітні властивості напівпровідникових надграток EuS-PbS.**- Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків.- Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2004.

Методами термічного випаровування та вакуумної конденсації досягнуто відтворення виготовлення епітаксійних надграток (НГ) EuS-PbS з товщиною монокристалічних шарів до одного моношару. По зміні інтенсивності рефлексів-сателітів в процесі відпалу були визначені коефіцієнти взаємодифузії шарів, які дозволили визначити, що величина перемішаної зони, яка формується в процесі отримання НГ при  $T=523$  К не перевищує одного моношару. За допомогою фотолюмінесценції встановлено, що в НГ EuS-PbS спостерігаються ефекти розмірного квантування енергетичного спектру носіїв.

Експериментально продемонстровано істотне збільшення термоелектричної потужності  $\alpha^2\sigma$  для НГ EuS-PbS ( $34$  мкВт/см $\cdot$ К $^2$ ) з малою товщиною прошарків PbS  $\sim 1$  нм у порівнянні з масивними кристалами ( $16$  мкВт/см $\cdot$ К $^2$ ) та плівками PbS ( $0,69$  мкВт/см $\cdot$ К $^2$ ).

Вперше для магнітних напівпровідникових надграток EuS-PbS встановлена наявність міжшарової обмінної взаємодії феромагнітних шарів EuS через немагнітні прошарки PbS, яка приводить до антиферомагнітного впорядкування магнітних шарів (намагніченості сусідніх шарів направлені в протилежному напрямі), що спостерігається в інтервалі товщини прошарків PbS 0,45 – 5,0 нм.

*Ключові слова:* напівпровідникова надгратка EuS-PbS, структура, фотолюмінесценція, термоелектричні властивості, намагніченість, міжшарова обмінна взаємодія, антиферомагнітне впорядкування.

**Волобуев В.В. Термоэлектрические и магнитные свойства полупроводниковых сверхрешеток EuS-PbS.**- Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10- физика полупроводников и диэлектриков.- Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2004.

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции исследованы процессы эпитаксиального роста сульфидов свинца и европия. Установлено, что благодаря малому несоответствию в периодах решетки ( $f \sim 0,5\%$ ), одинаковому структурному типу (NaCl) и одинаковому типу химической связи (ионно-ковалентный) сульфиды свинца и европия в ориентации (001) нарастают друг на друге послойно (механизм Франка - Ван-дер-Мерве), формируя монокристаллические эпитаксиальные слои двух веществ со степенью совершенства кристаллического строения не хуже, чем у подложек. Методами термического испарения и вакуумной конденсации достигнуто воспроизводимое изготовление сверхрешеток (СР) EuS-PbS с толщинами слоев вплоть до одного монослоя. Установлено, что СР EuS-PbS имеют строгую периодичность и резкие границы раздела, о чем свидетельствует наличие на их рентгенограммах рефлексов-сателлитов дальних порядков.

По изменению интенсивности рефлексов-сателлитов определены эффективные коэффициенты взаимодиффузии слоев СР EuS-PbS, значения которых равны  $D = 1,1 \times 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  (543 К);  $6,4 \times 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$  (593 К);  $1,7 \times 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  (623 К) и вычислены значения энергии активации ( $E = 1,22 \text{ эВ}$ ) и предэкспоненциального множителя ( $D_0 = 2,2 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ). На основании этих данных установлено, что ширина перемешанной зоны, формирующейся в процессе изготовления СР при температуре 523 К, не превышает толщины одного монослоя.

Установлено, что в СР EuS-PbS наблюдаются эффекты размерного квантования их энергетического спектра, о чем свидетельствует изменение спектров их фотолюминесценции при изменении толщины слоев и уровней накачки.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения высококачественных термически стабильных образцов СР EuS-PbS с резкими границами раздела и сверхтонкими

монокристаллическими слоями, в которых наблюдаются эффекты размерного квантования, что делает данные структуры весьма перспективными для исследования их термоэлектрических и магнитных свойств.

Экспериментально продемонстрировано существенное увеличение термоэлектрической мощности  $\alpha^2\sigma$  для СР EuS-PbS с малыми толщинами прослоек PbS  $\sim 1$  нм по сравнению с массивными кристаллами PbS. Максимальное значение  $\alpha^2\sigma$ , которое достигается для СР EuS-PbS при ширине квантовой ямы PbS 1 нм, равно  $34 \text{ мкВт/см}\cdot\text{К}^2$ , что существенно превышает значение  $0,69 \text{ мкВт/см}\cdot\text{К}^2$ , полученное для однослойной пленки PbS, а также выше значения  $16 \text{ мкВт/см}\cdot\text{К}^2$  для массивных монокристаллов PbS. Коэффициент Зеебека возрастает с уменьшением ширины квантовой ямы  $a$  (толщины прослойки PbS), а электропроводность и термоэлектрическая мощность, имеющие минимумы в области  $a \sim 2$  нм, резко возрастают при  $a \sim 1$  нм. Такое поведение фактора мощности и электропроводности не совпадает с предсказаниями теоретических работ, в которых рассматривалось рассеяние электронов либо в приближении времени релаксации, либо на оптических и акустических колебаниях решётки. Поэтому, полагая, что основной механизм рассеяния носителей в ямах СР с потенциалом Кронига - Пенни связан с примесями, для случая фермиевской статистики при заполнении электронами лишь нижней минизоны получены выражения для электропроводности и коэффициента Зеебека СР, которые качественно совпадают с экспериментальными данными.

Впервые для магнитных полупроводниковых сверхрешеток EuS-PbS установлено наличие межслоевого обменного взаимодействия ферромагнитных слоев EuS через немагнитные прослойки PbS, которое приводит к антиферромагнитному (АФМ) упорядочению магнитных слоев (намагниченности соседних слоев направлены в противоположном направлении). При помощи SQUIDa и МОЭК показано, что АФМ взаимодействие наблюдается для многослойных структур в ориентации (001) на подложках KCl и PbS при толщинах прослоек  $\leq 1,2$  нм. При больших толщинах прослоек АФМ взаимодействие не наблюдается из-за воздействия магнитных полей. Для структур, выращенных на подложках  $\text{BaF}_2$  в ориентации (111) АФМ взаимодействие не наблюдается, что возможно связано с несплошностью прослоек PbS из-за островкового механизма их роста. При помощи дифракции нейтронов на брегговских углах установлено, что в отсутствие внешних магнитных полей АФМ взаимодействие в СР EuS-PbS наблюдается в интервале толщин прослоек PbS  $0,45 - 5,0$  нм.

*Ключевые слова:* полупроводниковая сверхрешетка EuS-PbS, структура, фотолюминесценция, термоэлектрические свойства, намагниченность, межслоевое обменное взаимодействие, антиферромагнитное упорядочение.

**Volobouev V.V. Thermoelectric and magnetic properties of semiconductor superlattices EuS-PbS.**- Manuscript. Thesis for scientific degree of a candidate of sciences in physics and mathematics by specialty 01.04.10- physics of semiconductors and dielectrics.- Institute for Single Crystals, National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, 2004.

It was attained the reproduced manufacturing of the epitaxial superlattices (SL) EuS-PbS with thin monocrystal layers (down to one monolayer) by the methods of thermal evaporation and vacuum condensation. The layer interdiffusion coefficients were determined by using the X-ray satellites intensity changing. It was allowed to define that the size of intermixing zone which was forming during the preparation of the SL at  $T = 523$  K did not exceed one monolayer. By the help of photoluminescence it was established, that there are the effects of size quantization in energy spectrum of carriers in SL EuS-PbS.

The substantial increase of thermoelectric power ( $\alpha^2\sigma$ ) is experimentally shown for SL EuS-PbS ( $34 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ ) with the small thickness of layers PbS  $\sim 1$  nm in comparison with bulk crystals ( $16 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ ) and films of PbS ( $0.69 \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ ).

The interlayer coupling between ferromagnetic layers EuS via non-magnetic PbS has been established for the first time in all-semiconductor superlattices EuS-PbS, which results in antiferromagnetic ordering of magnetic layers (the magnetizations of the neighboring layers align in opposite direction), that is observed in the wide range of PbS layer thickness (0.45 – 5.0 nm).

*Keywords:* semiconductor superlattices EuS-PbS, structure, photoluminescence, thermo-electric properties, magnetization, interlayer exchange coupling, antiferromagnetic ordering.