

УДК 621.315.592
© 1990ПОДВИЖНОСТЬ ДЫРОК В КОНЦЕНТРАЦИОННО-НЕОДНОРОДНЫХ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ Ю. А. Бойков, О. С. Грибанова, В. А. Данилов,
В. А. Кутасов

Исследованы электрофизические свойства пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, полученных методом горячей стенки на подложках из слюды и BaF_2 . Показано, что нестандартное поведение электропроводности при изменении температуры в поликристаллических слоях обусловлено образованием потенциальных барьеров у границ кристаллитов, которые существенно понижают подвижность дырок.

Изучение особенностей формирования пленок халькогенидов висмута и сурьмы и исследование их электрофизических параметров весьма актуальны в связи с созданием термоэлектрических пленочных систем для миниатюрных термоэлектрических преобразователей.

С точки зрения получения пленок многокомпонентных соединений $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ с высокой термоэлектрической эффективностью метод горячей стенки [1] обладает существенным достоинством — пленки формируются в условиях замкнутого объема, что создает возможность значительного повышения температуры осаждения T_n без селективной потери конденсатами отдельных компонент. Проведение конденсации при высоких температурах способствует росту на свежих сколах слюды слоев $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ с монокристаллической структурой [2]. На кристаллических подложках с высокой плотностью дефектов и на подложках, выполненных из аморфных и полимерных материалов, формируются, как правило, поликристаллические пленки с четко выраженной текстурой. Распределение сверхстехиометрических атомов Bi и Te по толщине конденсатов Bi_2Te_3 и в их плоскости зависит от особенностей процесса диффузии соответствующих атомов в данном материале и от характера сублимации исходного соединения. Электрическая активность избыточных атомов отдельных компонент в соединениях $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ обуславливает существенные изменения электрофизических параметров пленок при возникновении в их объеме неоднородных по составу областей.

В работе исследованы электропроводность σ , коэффициенты Холла R_x и термоэдс α пленок Bi_2Te_3 , приготовленных методом горячей стенки; подложками являлись свежие сколы слюды мусковит и BaF_2 . Пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ толщиной 1—3 мкм формировались на указанных подложках одновременно, в одной камере, поэтому все условия роста были идентичными. Сублимация исходного материала проводилась из шихты, которая состояла из пластинок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($\alpha_{\text{вex}} = 190 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) толщиной 10—30 мкм. Как показано в [3], в том случае, когда свободная поверхность исходного материала совпадает с (0001) Bi_2Te_3 , сублимация имеет квазиконгруэнтный характер. Пленки Bi_2Te_3 , сконденсированные на подложки из слюды, являлись блочно-монокристаллическими; размеры блоков находились в пределах 50—80 мкм, (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \parallel$ (0001) слюды, границы блоков представляли собой некогерентные двойниковые границы. Пленки, сформированные на сколах BaF_2 , имели поликристаллическую структуру; размеры зерен зависели от плотности ступеней скола на поверхности подложки, (0001) $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \parallel$ (111) BaF_2 , имела место четко выраженная ази-

мутальная преимущественная ориентация кристаллитов. На рис. 1 показана морфология поверхности пленок Bi_2Te_3 , сконденсированных на подложки из слюды и BaF_2 , при температуре конденсации $T_b = 650$ К.

Как следует из рис. 2, для пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, сформированных на сколах слюды, наблюдались типичные для соответствующих монокристаллов изменения α , σ , R_x с температурой. В условиях примесной проводимости при отсутствии вырождения $\sigma \sim T^{-1,8}$, $R_x = \text{const}$, $\alpha \sim \eta \ln T$ ($\eta = 133$ мкВ·К⁻¹), величина параметра мощности $\alpha^2\sigma$ при 300 К имела значения 40—45 мкВт·см⁻¹·К⁻². Существенно отличное поведение электрофизических параметров наблюдалось в пленках Bi_2Te_3 , сформированных на сколах BaF_2 . Производная $d\sigma/dT$ для поликристаллических пленок при $T < 300$ К имеет положительные значения. Возрастание электропроводности с температурой характерно для концентрационно-неоднородных слоев, в которых имеет место немонотонное изменение потенциала в плоскости пленки.

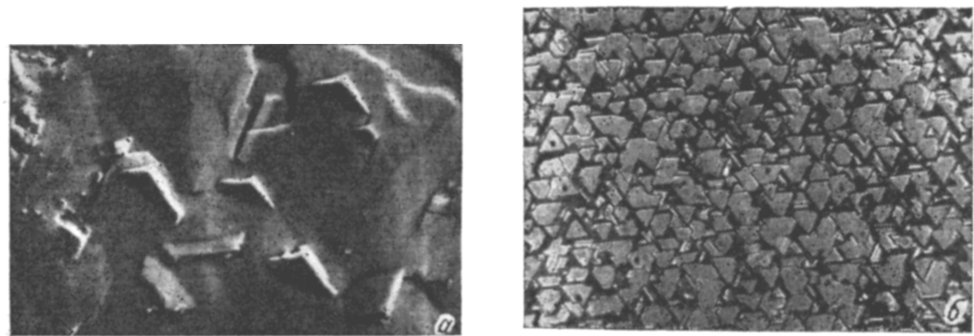
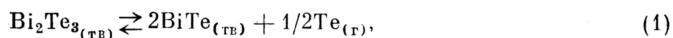


Рис. 1. Поверхность пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, сконденсированных на сколах слюды (а) и BaF_2 (б).

Теллурид висмута (δ -фаза) при $660 \text{ К} < T < 850 \text{ К}$ сублимируется, как известно, incongruently [4]



в свою очередь сублимация BiTe (γ -фаза) происходит по схеме [5]



Из соотношения (1) следует, что на начальной стадии сублимации паровая фаза над поверхностью исходного вещества состоит из молекул халькогена. Парциальное давление теллура P в ростовой камере на начальной стадии сублимации изменяется во времени в соответствии с соотношением

$$dP/dt = (kT/V) [S_1 (dM/dt) - S_2 R], \quad (3)$$

где M — плотность вакансий теллура на свободной поверхности гранул шихты; V — объем ростовой камеры; R — скорость конденсации молекул теллура на поверхности подложки; S_1 , S_2 — свободная поверхность гранул шихты и площадь поверхности подложки. Согласно [1], R можно представить в виде

$$R = C_1 (2\pi mkT)^{-1/2} P, \quad (4)$$

m — масса молекул Te_2 ; C_1 — коэффициент прилипания молекул теллура на поверхности подложки. Изменение M во времени описывается следующим соотношением:

$$dM/dt = (N_0 - M)\beta - C_2 (2\pi mkT)^{-1/2} MP - D (dM/dy), \quad (5)$$

N_0 — поверхностная плотность атомов теллура в исходной шихте; $\beta = \nu \exp(-W/kT)$; W — энергия связи поверхностного атома теллура

с решеткой; ν — параметр C_2 , зависящий от частоты колебаний поверхностных атомов теллура; C_2 — коэффициент прилипания атомов теллура на поверхности гранул шихты; D — коэффициент диффузии атомов теллура по вакансиям в направлении y , перпендикулярном поверхности; dM/dy характеризует изменение концентрации вакансий халькогена вдоль y . На начальной стадии сублимации, когда процессом диффузии можно пренебречь, из (4) следует

$$M = \frac{N_0}{1 + C_3 P / \beta} [1 - \exp(-bt)], \quad (6)$$

где $b = C_2 (2\pi mkT)^{-1/2} P + \beta$, $C_3 = C_2 (2\pi mkT)^{-1/2}$. На начальной стадии испарения $C_3 P \ll \beta$ и из (3), (6) следует

$$P = (kT/V) S_1 N_0 [1 - \exp(-bt)]. \quad (7)$$

Оценки величины P , проведенные с помощью (7), показывают, что при $T_{II} \approx 650$ К в использованной ростовой камере при соответствующих условиях эксперимента значения S_1 пересыщение паровой фазы над поверхностью подложки уже на начальной стадии сублимации оказывается достаточным для начала конденсации свободного теллура, $P/P_e = 10 \div 100$, где P_e — равновесное давление паров над поверхностью теллура при указанной температуре. При увеличении T_{II} толщина слоя свободного теллура на подложке уменьшается вследствие падения C_2 .

Из (1), (2) следует, что в процессе сублимации на поверхности

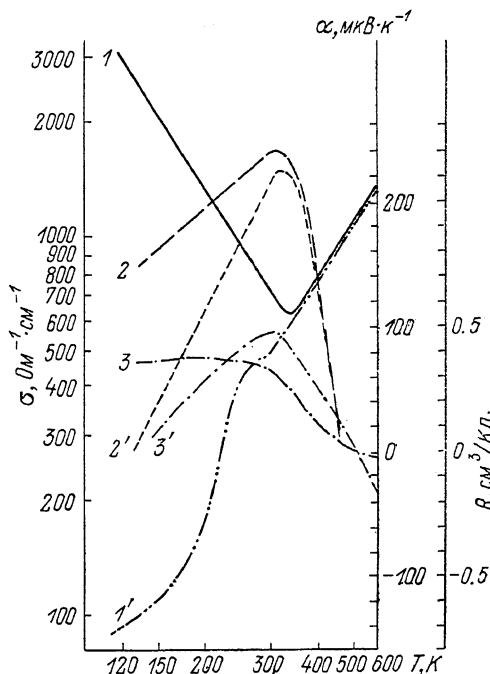


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ (1, 1'), коэффициента термоэдс α (2, 2'), коэффициента Холла R_H (3, 3') пленок $\text{p-Bi}_2\text{Te}_3$ на сколах слюды (1—3) и BaF_2 (1'—3').

гранул шихты образуется смесь из δ - и γ -фаз. Увеличение относительного объема γ -фазы в исходной шихте приводит к возрастанию концентрации металла в паровой фазе и, следовательно, в конденсатах. Концентрация δ -фазы в приповерхностном слое гранул шихты зависит от интенсивности протекания реакций (1), (2) и возрастает с увеличением диффузионного потока атомов теллура из объема шихты к свободной поверхности. Если температура сублимации и структура исходной шихты таковы, что диффузионным потоком атомов теллура из объема шихты к поверхности можно пренебречь¹ и на поверхности шихты в процессе сублимации не формируются другие фазы, кроме γ и δ , то после достижения стационарных условий в ростовой камере состав вновь образуемой паровой фазы совпадает с составом исходного материала.

¹ Коэффициент диффузии атомов теллура в монокристаллах Bi_2Te_3 резко анизотропен; наименьшие значения D наблюдаются в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности $D_{\perp} = 10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [5, 6].

Концентрация халькогена в конденсатах определяется его парциальным давлением в ростовой камере и достигает постоянного значения после установления стационарного потока атомов халькогена, переходящих из исходного материала в паровую фазу, т. е. когда градиент концентрации атомов халькогена в приповерхностном слое гранул шихты перестает изменяться во времени.

Неравномерность в распределении теллура по толщине конденсатов приводит к возникновению уже на стадии формирования пленки диффузионного потока атомов Те от подложки к свободной поверхности.

В монокристаллических пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ диффузия Те из слоя, прилегающего к подложке, приводит к общему падению концентраций дырок в их объеме. На рис. 3 показано изменение коэффициента термоэдс пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, сформированных на слюде, при увеличении толщины d .

Указанный процесс должен существенно понижать концентрацию дырок в области границ зерен в поликристаллических слоях $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, поскольку возрастание концентрации теллура ведет к нейтрализации акцепторного действия сверхстехиометрического висмута, а коэффициент диффузии атомов Те в области межкристаллитных границ на несколько порядков величины превышает D_1 .

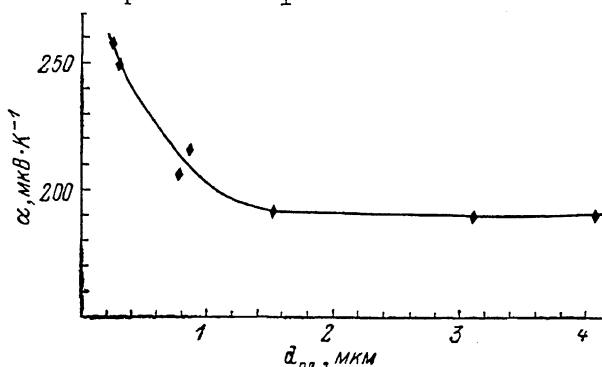


Рис. 3. Термоэдс пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с различной толщиной (на сколах слюды).

Области у границ кристаллитов, обедненные дырками, представляют собой потенциальные барьеры для основных носителей заряда с высотой φ_b

$$\varphi_b = (kT/e) \ln (P_b/P_v), \quad (8)$$

где p_b , p_v — концентрация дырок в области границ кристаллитов и в их объеме. Подвижность дырок μ_p в таких условиях можно представить в виде

$$\mu_p^{-1} = \mu_b^{-1} + \mu_v^{-1}, \quad (9)$$

μ_v — подвижность дырок в объеме кристаллитов; μ_b — член, учитывающий взаимодействие носителей заряда с границами кристаллитов

$$\mu_b = \mu_0 \exp(-e\varphi_b/kT). \quad (10)$$

Из зависимости $\sigma(T)$ при $T < 170$ К, когда $\mu_b \ll \mu_v$, с помощью (10) была оценена высота потенциальных барьеров $e\varphi_b \approx 1.2 \cdot 10^{-2}$ эВ.

Приведенная величина $e\varphi_b$ может рассматриваться только как оценочная, поскольку на границе пленка—подложка вследствие высокой концентрации халькогена создаются условия для формирования слоя Bi_2Te_3 с электронной проводимостью. Влияние указанного слоя на электрофизические параметры поликристаллических пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ становится заметным в том случае, когда подвижность дырок в объеме пленки оказывается малой. В исследованных поликристаллических пленках такие условия создаются при низких температурах, что проявляется в резком уменьшении коэффициента Холла при понижении температуры ($T < < 300$ К) и необычно высоких значениях da/dT (рис. 2).

Чтобы исключить обогащение слоя, прилегающего к подложке, халькогеном и тем самым ослабить отрицательное влияние концентрационных неоднородностей на подвижность дырок, было проведено выращивание пленок из шихты, предварительно отожженной в течение 10 мин в вакууме при температуре, равной температуре сублимации во время роста пленки. Коэффициент термоэдс для гранул шихты после отжига имел величину $+110 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Снижение абсолютной величины коэффициента термоэдс шихты после термообработки обусловлено обогащением приповерхностного слоя в исходном материале висмутом вследствие интенсивного испарения халькогена. Температурные зависимости α и σ для пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, сформированной из такой шихты на подложках BaF_2 , аналогичны соответствующим данным для пленок на слюде, т. е. границы кристаллитов в них не оказывают существенного влияния на перенос зарядов.

Таким образом, особенности сублимации соединений $A_2^{\text{VI}}B_3^{\text{VI}}$ и диффузии атомов халькогена в поликристаллах могут приводить к появлению даже при высоких температурах конденсации концентрационных неоднородностей в пленках указанных материалов, которые существенно снижают подвижность носителей заряда.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Lopez-Otero A. // Thin Sol. Films. 1978. V. 49. P. 3.
- [2] Boiko Yu. A., Gribanova O. S., Danilov V. A., Deryagina I. M. // Proc. 8th Intern. Conf. Thermoelectric Energy Conversion. Nancy, 1989. P. 27.
- [3] Kashkooli I. Y., Munir Z. A. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. N 2. P. 248.
- [4] Зломанов В. П., Новоселова А. В. $P-T-x$ диаграммы состояния систем металл-халькоген. М.: Наука, 1987. С. 208.
- [5] Плотников М. В. // Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1983. 165 с.
- [6] Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 июня 1990 г.