

©1995 г.

## НЕКОТОРЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.А.Бойков, Б.М.Гольцман, В.А.Данилов

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук.  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 7 декабря 1994 г. Принята к печати 13 декабря 1994 г.)

Описаны некоторые методы повышения эффективности полупроводниковых материалов — воздействие упругой деформацией на зонную структуру и снижение теплопроводности решетки за счет рассеяния фононов на границах зерен. Оба метода могут существенно повысить термоэлектрическую эффективность. Описана технология получения высокоэффективных пленок в условиях, близких к равновесным.

В конце 60-х годов усилия повысить эффективность термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута путем создания новых твердых растворов исчерпали себя. В это же время был предпринят поиск новых путей, в том числе:

- а) воздействие на зонную структуру термоэлектрических материалов упругими механическими деформациями;
- б) снижение теплопроводности кристаллической решетки за счет рассеяния фононов на границе зерен и блоков в мелкокристаллических пленках термоэлектрических материалов.

Исследование воздействия упругой деформации на свойства термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута проводилось совместно в лабораториях А.Р.Регеля и Л.С.Стильбанса. Более ранние работы [1] показали, что под влиянием гидростатического давления происходит значительное увеличение электропроводности халькогенидов свинца. Это послужило предпосылкой для исследования влияния гидростатического давления при 300 К на электропроводность  $\sigma$ , коэффициент термоэдс  $\alpha$ , теплопроводность  $\kappa$  и термоэлектрическую эффективность  $z$  теллурида висмута и твердых растворов на его основе —  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ,  $p$ - $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  и  $p$ - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  [2].

Для всех исследованных материалов при увеличении давления до 15 кбар наблюдался рост электропроводности приблизительно в 2 раза при незначительном уменьшении коэффициента термоэдс

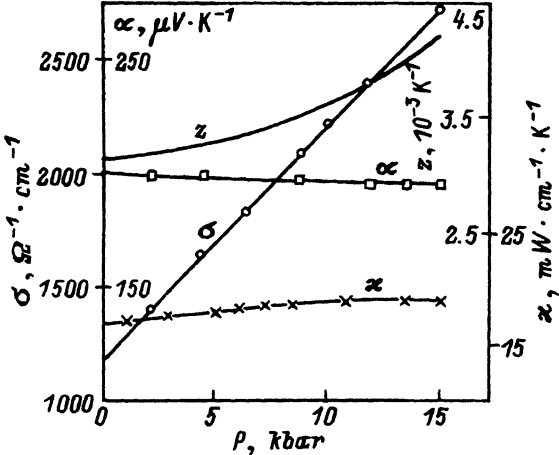


Рис. 1. Зависимости электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$ , теплопроводности  $\kappa$  и термоэлектрической эффективности  $z$  от гидростатического давления  $P$  для твердого раствора  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  при  $T = 300$  К.

(на  $10 \div 20\%$ ). Теплопроводность теллурида висмута и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  уменьшалась на  $10 \div 20\%$  и увеличивалась примерно на столько же в случае  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (рис. 1 и 2). Эти данные находят объяснение, аналогичное тому, что представлено в работе [3] при анализе экспериментальных данных по электропроводности, термоэдс, постоянной Холла и эффекта Нернста-Эттинггаузена. Действительно, комплексное исследование влияния гидростатического давления на коэффициенты переноса, выполненные на кристаллах  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [3], показало, что влияние гидростатического давления на электрические параметры можно объяснить (в рамках 6-эллипсоидной модели зонной структуры с анизотропным рассеянием) изменением компонент тензора эффективной массы с давлением.

Как видно из рис. 1 и 2, величина термоэлектрической эффективности  $z$  твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при давлении 15 кбар повышается до значений свыше  $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Для подтверждения этих результатов исследовалось влияние гидростатического давления на максимальный перепад температуры, возникающий при протекании электрического тока через термоэлемент с ветвями из указанных твер-

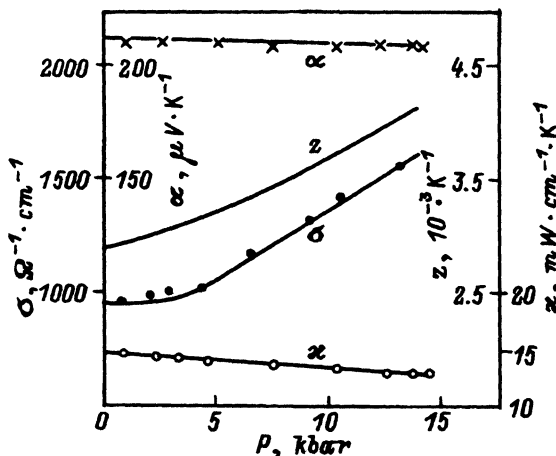


Рис. 2. Зависимости электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$ , теплопроводности  $\kappa$  и термоэлектрической эффективности  $z$  от гидростатического давления  $P$  для твердого раствора  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при  $T = 300$  К.

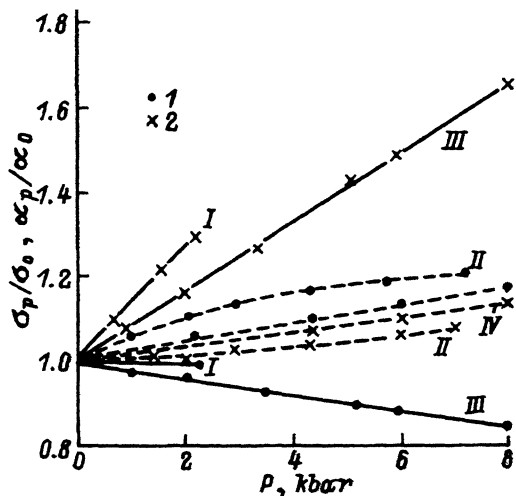


Рис. 3. Зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha_P/\alpha_0$  (1) и электропроводности  $\sigma_P/\sigma_0$  (2) для  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  от давления  $P$  при всестороннем (II, III) и одноосном (I, IV) сжатии;  $\sigma_P$ ,  $\alpha_P$  — значения при давлении  $P$  и  $\sigma_0$ ,  $\alpha_0$  — при нулевом давлении соответственно. Сплошные линии — объемные материалы, штриховые — пленки.  $T = 300$  К.

дых растворов. При давлении 12 кбар эффективность термоэлемента выросла на 25% и составила  $3.75 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Несколько меньше повышение эффективности термоэлемента по сравнению с повышением  $z$  твердых растворов может быть связано с влиянием сопротивления контактов термоэлемента с коммутационными шинами.

Для выяснения возможности практической реализации воздействия упругой деформации на термоэлектрическую эффективность исследовалось влияние различных видов деформации (всестороннее сжатие, одноосное сжатие вдоль тройной оси кристаллической решетки, одноосное растяжение перпендикулярно тройной оси) на электропроводность и коэффициент термоэдс массивных кристаллов и пленок твердого раствора  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  [4]. Зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс от всестороннего и одноосного сжатия показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что поведение пленок и массивных кристаллов неодинаковое: в пленках при увеличении давления наблюдался рост электропроводности и коэффициента термоэдс (штриховые линии на рис. 3), в то время как в массивных кристаллах имели место более сильный рост электропроводности и небольшое снижение коэффициента термоэдс. Это различие может быть связано с неодинаковыми условиями деформации свободных массивных кристаллов и пленок, связанных с подложкой. И для пленок, и для массивных кристаллов характер изменения электропроводности и коэффициента термоэдс от давления был одинаковый как для всестороннего, так и для одноосного сжатия, несмотря на то, что в этих случаях знаки деформации перпендикулярно тройной оси были разные. Следовательно, основное влияние на электропроводность и коэффициент термоэдс оказывала деформация вдоль тройной оси. Практически важно, что и для массивных кристаллов и для пленок всестороннее и одноосное сжатие вызывало рост параметра мощности  $\alpha^2\sigma$ .

Одноосное растяжение перпендикулярно тройной оси массивных кристаллов и пленок  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  приводит к небольшому росту коэффициента термоэдс и значительному снижению электропроводности. Таким образом, происходящее при этом сжатие вдоль тройной

оси оказывало действие, противоположное действию при гидростатическом сжатии и одноосном сжатии вдоль тройной оси. Это различие может быть связано с нарушением симметрии кристаллической решетки при одноосном растяжении перпендикулярно тройной оси.

Представляло интерес выяснить, могут ли повлиять на термоэлектрические свойства пленок материалов на основе теллурида висмута механические упругие напряжения, возникающие в пленках при их изготовлении (термические макронапряжения, появляющиеся при охлаждении системы пленка-подложка, и микронапряжения, действующие внутри кристаллических зерен). Оценки макронапряжений в пленках  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , сделанные на основании измерений прогиба подложки, изготовленной из слюды, показали, что после быстрого охлаждения, начиная от температуры, превышающей температуру конденсации пленки, до комнатной температуры в ней происходит сжатие на  $0.5 \div 0.7\%$  в направлении тройной оси [5]. Такая деформация должна существенно влиять на термоэлектрические свойства пленок.

Напряжения, действующие внутри кристаллических зерен пленок, оценивались по уширению линий на рентгенограммах. При этом на основании анализа отношения ширины линий, являющихся разными порядками отражения от одной и той же плоскости, было установлено, что основная причина уширения — микродеформации, а не измельчение зерен. Однако микродеформация (в среднем  $0.07\%$ ) оказались на порядок меньше, чем макродеформации, вызванные термическими напряжениями. Таким образом, влияние микродеформаций на термоэлектрические свойства пленок не должно быть значительным.

**Исследования теплопроводности пленок.** Измерение теплопроводности пленок сопряжено со значительными методическими трудностями, связанными с сильным искажением температурного поля в пленке, производимым при отводе тепла по измерительным проводам датчиков температуры и нагревателей. В нашем случае эти трудности были особенно велики из-за низкой теплопроводности термоэлектрических материалов. Поэтому для проведения опытов далее исследованной теплопроводности пленок была разработана методика [6], исключающая упомянутые трудности за счет использования пленочного нагревателя, который одновременно служил термометром сопротивления, контролирующим перепад температуры в пленке. Этот нагреватель предварительно напылялся на свободную, не проводящую ток подложку, достаточно тонкую, для того чтобы слабо шунтировать тепловой поток в исследуемой пленке. Затем измерялась теплопроводность подложки, а далее без нарушения вакуума на свободную сторону подложки напылялась термоэлектрическая пленка и измерялась теплопроводность системы пленка-подложка. В результате находили теплопроводность термоэлектрической пленки. Пленочный нагреватель имел  $S$ -образную форму, причем между его габаритами (рис. 4) выполнялись соотношения  $L \gg l, l \gg d, t > b$ . Нагреватель изготовлялся из материала с достаточно большим температурным коэффициентом сопротивления (платина, никель и др.). Участки 4 (рис. 4) нагревателя были изотермическими, для чего на них напылялась толстая (несколько микрон) пленка материала с высокой теплопроводностью, находящаяся в хорошем тепловом контакте (при помощи эвтектики индий-галлий) с изотермическими массивными электродами. Электрический ток, протекающий по нагревателю, повышал температуру полоски 1 (рис. 4),

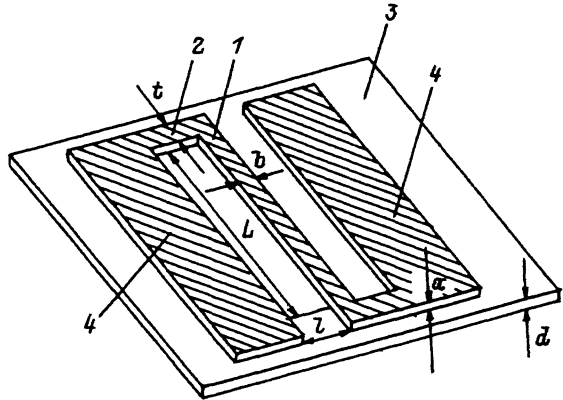


Рис. 4. Пленочный нагреватель:

1 — узкая проводящая полоска, 2 — перемычка, 3 — подложка, 4 — изотермические электроды;  $L$  — длина проводящей полоски,  $l$  — ширина зазора,  $b$  — ширина проводящей полоски,  $a$  — толщина проводящего слоя,  $d$  — толщина подложки,  $t$  — ширина перемычки.

создавая в зазорах между этой полоской и участками 4 тепловые потоки по пленке, используемые для измерения ее теплопроводности. При этом перепад температуры между полоской 1 и участками 4 определяется по изменению электрического сопротивления полоски 1.

Коэффициент теплопроводности рассчитывался по формуле

$$\kappa = \left( \frac{I^2 R_0^2 \beta l}{2Ld\Delta R} - K \right) \left( 1 - \frac{2}{nl} \right), \quad (1)$$

где  $R_0$  — сопротивление нагревателя в омическом режиме,  $\beta$  — температурный коэффициент сопротивления нагревателя,  $\Delta R$  — изменение сопротивления при включении тока нагрева,  $K$  — поправка на излучение (измерения производились в высоком вакууме),

$$K = 2(l^2 + lb)k/d,$$

$k$  — коэффициент теплоотдачи за счет лучеиспускания,  $(1-2/nl)$  — поправка на краевые эффекты,

$$n^2 = (2\kappa d + 2l^2 k)/bl(\kappa_h k + \kappa d),$$

$\kappa_h$  — теплопроводность материала нагревателя. Для определения коэффициента теплопередачи  $k$  при помощи специального нагревателя создавался определенный перепад температуры между изотермическими электродами и стенками внешней камеры и регистрировалась реакция температуры полоски 1 на этот перепад. В методике было предусмотрено измерение электропроводности и коэффициента термоэдс пленки наряду с измерением теплопроводности.

В интервале  $30 \div 300$  К были исследованы температурные зависимости теплопроводности ряда термоэлектрических материалов: теллурид висмута, твердый раствор  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , теллурид свинца. Пленки теллурида висмута и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  [7] толщиной  $0.5 \div 3$  мкм были получены дискретным термическим испарением в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. при температуре подложки  $250 \div 270^\circ\text{C}$ . В качестве подложки использовались свежие сколы слюды и полиимидные пленки. Часть пленок подвергалась отжигу в атмосфере аргона при давлении 1.1 атм и температуре  $370 \div 380^\circ\text{C}$ . Рентгенографические и

Электронно-микроскопические данные показали, что пленки, осажденные на слюду, — текстурированные поликристаллы с тройной осью, ориентированной перпендикулярно плоскости подложки. Отжиг пленок на слюде приводил к снижению разориентации зерен в базисной плоскости до  $1 \div 2^\circ$ . Неотожженные пленки на полиимидной подложке не имели преимущественной ориентации; после отжига появлялась структура типа (000 $l$ ). Отжиг вызывал увеличение размера зерен в  $2 \div 4$  раза. Структура пленок и размеры зерен слабо зависели от толщины пленок, а также не различались существенно для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

На основании измеренных зависимостей  $\sigma(T)$  и  $\alpha(T)$  были вычислены температурные зависимости параметра пленок  $\mu^{(0)}(m^*/m_0)^{3/2}$  ( $\mu^{(0)}$  — подвижность носителей заряда при отсутствии вырождения,  $m^*$  — их эффективная масса), оказавшиеся близкими к  $T^{-3/2}$ , что соответствует преобладающему рассеянию носителей на акустических фоновых. Исключением явилась более слабая температурная зависимость  $\mu^{(0)}(m^*/m_0)^{3/2}$  для неотожженных пленок на полиимидной подложке, что связано с влиянием рассеяния носителей на дефектах. Для вычисления теплопроводности решетки  $\kappa_l$  был использован закон Видемана–Франца с числом Лоренца для параболической зоны и упругим механизмом рассеяния носителей.

Температурные зависимости  $\kappa_l$  пленок приведены на рис. 5. Из сравнения приведенных кривых  $\kappa_l(T)$  между собой и с известными данными для объемных материалов можно сделать следующие выводы.

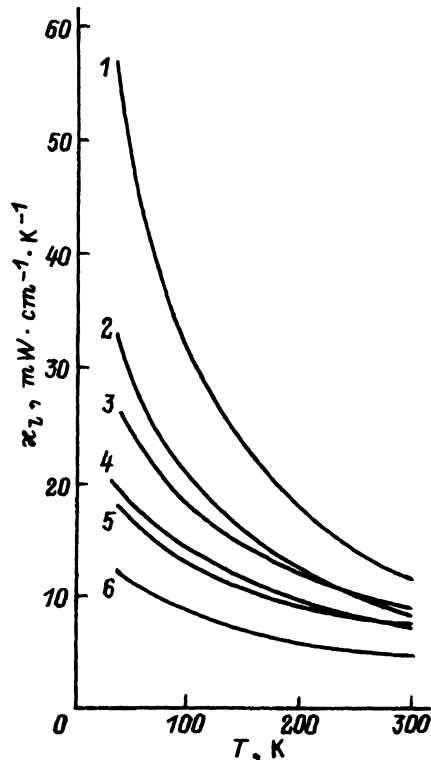


Рис. 5. Зависимость теплопроводности решетки  $\kappa_l$  пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  от температуры.

1, 3 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на полиимиде с отжигом и без отжига; 2, 4 —  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на слюде с отжигом и без отжига; 5, 6 —  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на полиимиде с отжигом и без отжига.

1. Теплопроводность решетки пленок  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  значительно ниже, чем  $\kappa_l$  массивных кристаллов этого твердого раствора. Так как существенная зависимость величины  $\kappa_l$  для пленок от их толщины не наблюдалась, это говорит о том, что вклад рассеяния фононов на поверхности пленок в снижение  $\kappa_l$  невелик.

2. Отжиг пленок, приводящий к укрупнению зерен, повышает  $\kappa_l$  в результате уменьшения роли рассеяния фононов на границах зерен.

3. Относительное снижение теплопроводности решетки в пленках по сравнению с  $\kappa_l$  массивных образцов для пленок  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  больше, чем для пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , несмотря на сходство структуры и размеров зерен. Это связано с тем, что в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  вклад коротковолновых фононов в перенос тепла снижен из-за их рассеяния на атомах второго компонента твердого раствора, поэтому усиливается влияние граничного рассеяния длинноволновых фононов, длина свободного пробега которых сравнима с размерами кристаллических зерен и блоков.

4. Снижение теплопроводности решетки в пленках  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  приводит к существенному росту термоэлектрической эффективности по сравнению с объемным материалом. Наибольшее значение  $z$  достигается в отожженных пленках на полиимидной подложке ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 300 K).

Пленки теллурида свинца [8] также готовились термическим напылением в вакууме на слюдяные и полиимидные подложки при температуре подложки  $300 \div 350^\circ\text{C}$ . Пленки на слюде имели текстуру с осью  $\langle 111 \rangle$ , ориентированной перпендикулярно плоскости подложки с разориентацией зерен до  $5^\circ$ . Пленки на полиимиде имели более мелкие и сильнее разориентированные зерна. Отжиг пленок в атмосфере инертного газа или в вакууме существенно увеличивал размеры зерен.

На рис. 6 показаны температурные зависимости теплового сопротивления кристаллической решетки  $\text{PbTe}$ , вычисленные с использованием закона Вильдемана–Франца в предположении параболической зоны и упругого механизма рассеяния. Несмотря на различие в средних размерах зерен (от 0.2 до 1 мкм), зависимости  $\kappa_l(T)$  для измеренных

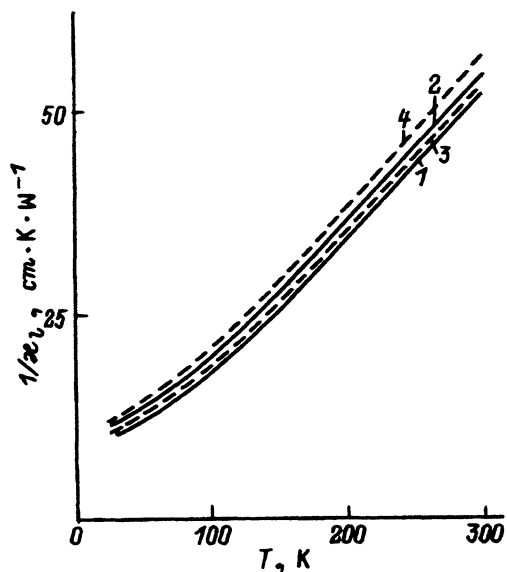


Рис. 6. Зависимость теплового сопротивления кристаллической решетки  $1/\kappa_l$  от температуры пленок  $\text{PbTe}$  толщиной 1.3 мкм с разным средним размером  $d$  кристаллических зерен;

1, 2 — слюдяная подложка; 3, 4 — полиимидная подложка;  $d$ , мкм: 1 — 1, 2 —  $0.3 \div 0.4$ , 3 —  $0.1 \div 0.5$ , 4 —  $0.1 \div 0.2$ .

пленок почти совпадает между собой и близки к зависимости  $T^{-1}$ . Зависимость теплопроводности решетки пленок от их толщины также отсутствует. Отсюда следует вывод, что рассеяние фононов на границах зерен в пленках теллурида свинца не играет существенной роли, что свидетельствует о малой средней длине свободного пробега фононов при температурах выше 30 К.

Таким образом, как за счет воздействия упругой деформации на зонную структуру, так и за счет граничного рассеяния фононов в мелкодисперсных структурах термоэлектрическая эффективность в некоторых случаях может быть существенно увеличена. Однако трудности реализации наблюдавшихся эффектов непосредственно в объемных ветвях термоэлементов не позволили пока использовать их в практических целях.

**Высокоэффективные пленки  $A_2^V B_3^{VI}$ , полученные методом горячей стенки.** Значительный прогресс в получении высокоэффективных монокристаллических толстых (до 100 мкм) и тонких ( $0.1 \div 1$  мкм) пленок соединений  $A_2^V B_3^{VI}$  был достигнут в результате использования метода горячей стенки [9]. В отличие от дискретного испарения, открытого тигельного испарения и магнетронного распыления, используемых для получения пленок  $A_2^V B_3^{VI}$  до настоящего времени, метод горячей стенки позволяет проводить выращивание эпитаксиальных слоев данных материалов в процессе их конденсации в условиях, близких к термодинамически равновесным, т.е. когда разность между температурой испарения исходного материала и температурой конденсации мала.

Характер структуры и параметры пленок в значительной степени определяются процессом зародышеобразования и условиями последующего роста. Отличительной чертой термоэлектрических материалов  $A_2^V B_3^{VI}$ , как известно, являются их слоистость и значительные отличия в величине свободной энергии свободной поверхности для различных кристаллографических плоскостей. Движущей силой разрастания зародышей, достигших критических размеров, является понижение свободной энергии системы, в которую входят: а) паровая фаза, состоящая из атомов, молекул и т.д.; б) конденсат, включающий в себя зародыши со сверх- и докритическими размерами и отдельные адсорбированные частицы; в) подложка, на поверхности которой формируется пленка. Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  указанной системы при формировании зародыша в рамках классической теории зародышеобразования может быть представлено в виде

$$\Delta G = dG_V V + \gamma_1 S_1 + (\gamma_2 - \gamma_3 + E_1) S_2, \quad (2)$$

где  $dG_V$  — изменение объемной свободной энергии при образовании зародыша ( $dG_V$  включает в себя также энтропийный член  $\mu_i/\Omega$ , где  $\mu_i = \partial G/\partial N_i|_{T,P}$ , а  $\Omega$  — молекулярный объем);  $V$  — объем зародыша, подложки и границы раздела зародыш-подложка;  $E_1$  — энергия упругих напряжений, возникающих в системе зародыш-подложка;  $S_1$ ,  $S_2$  — площади поверхности зародыша и границы раздела зародыш-подложка.



Плоскости (0001)  $A_2^V B_3^{VI}$  являются плоскостями с наименьшей свободной энергией поверхности. По этой причине зародыши, ориентированные осью 3-го порядка перпендикулярно плоскости подложки, становятся стабильными при наименьших размерах, и именно это обстоятельство определяет тип текстуры в пленке: плоскости (0001)  $A_2^V B_3^{VI}$  параллельны плоскости подложки. Связь между атомами халькогена на границах различных квинтетов слабая. Данное обстоятельство позволяет выращивать эпитаксиальные пленки  $A_2^V B_3^{VI}$  даже на подложках с большой разницей ( $\approx 20\%$ ) в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки. В последние годы такой вид эпитаксии получил название «ван-дер-ваальсовой эпитаксии». Необходимым условием для формирования монокристаллических пленок  $A_2^V B_3^{VI}$  является использование подложек, для которых двумерная система атомов на их свободной поверхности образует плоскую гексагональную решетку. Данное обстоятельство необходимо для обеспечения азимутальной «синхронизации» зародышей, формирующихся на различных участках подложки.

На рис. 7 показаны рентгеновские данные для пленок  $Bi_2 Te_3$ , сформированных на плоскостях (0001) слюды и (111)  $BaF_2$ . И в том, и в другом случаях на дифрактограммах ( $\Theta \sim 2\Theta$ ) присутствуют только (000 $l$ ) рефлексы от  $Bi_2 Te_3$ , полуширина которых близка к полуширине рефлексов от использованных монокристаллических подложек, четко различается двойность рефлексов, что связано с использованием  $Su-K_\alpha$ -дублета. Проведенное исследование морфологии поверхности позволило выявить систему ступеней на свободной поверхности выращенных пленок  $A_2^V B_3^{VI}$ , что дает возможность говорить о послойном механизме роста данных материалов в условиях, близких к термодинамически равновесным.

Введение дополнительного источника халькогена в ростовую камеру позволило получить пленки  $A_2^V B_3^{VI}$  как с дырочной, так и с электронной проводимостью с концентрацией носителей заряда в интервале  $10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 8 показаны температурные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  для трех пленок  $n\text{-}Bi_2 Te_3$ . Для пленок с концентрацией электронов  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  получены аномально высокие значения коэффициента термоэдс в его максимуме. Для пленок  $n\text{-}Bi_2 Te_3$ , полученных в условиях, далеких от термодинамически равновесных, характерны низкие значения подвижности электронов по сравнению с данными для массивных образцов соответствующих составов. Данный факт обусловлен тем обстоятельством, что в области границ зерен в поликристаллических пленках в результате испарения халькогена образуется высокая концентрация дефектов типа (Bi на местах Te), что обуславливает формирование у границ кристаллитов потенциальных барьеров для электронов. Использование квазизамкнутого объема при применении метода горячей стенки позволяет резко понизить неконтролируемые потери легколетучих компонентов. При создании необходимого пресыщения паровой фазы халькогеном в ростовой камере происходит формирование однородных по концентрации пленок  $A_2^V B_3^{VI}$ .

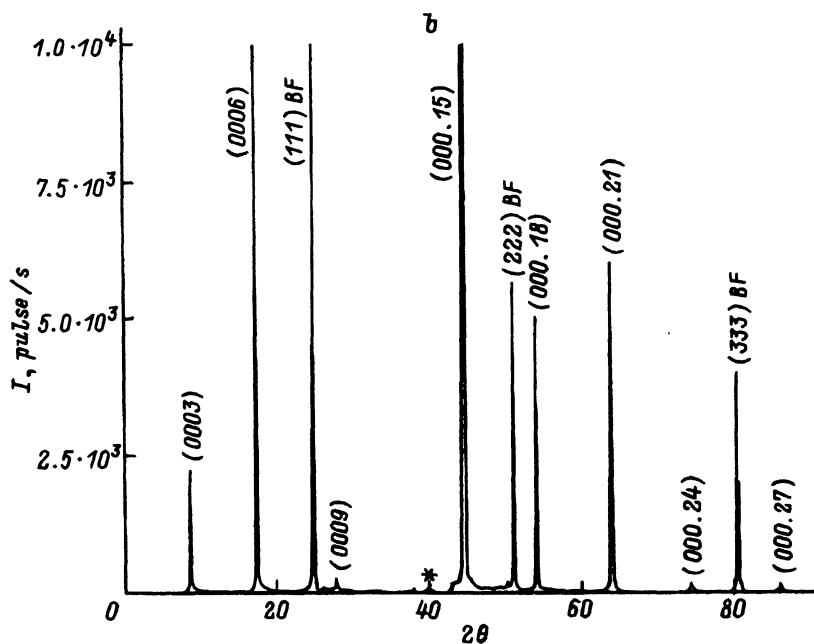
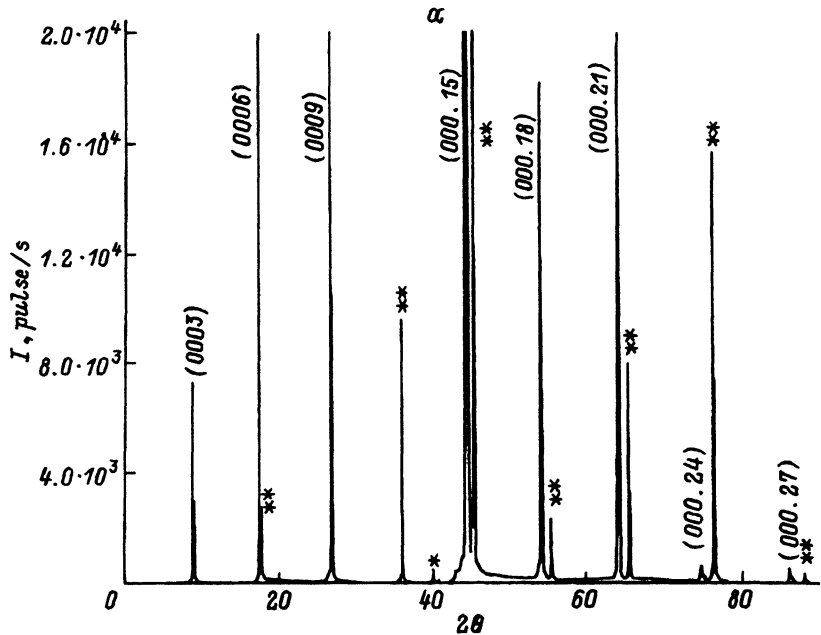


Рис. 7. Дифрактограммы, снятые в режиме  $\Theta \sim 2\Theta$ , для пленок  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  с ориентацией (0001), выращенных на слюде (а) и на  $\text{BaF}_2$  (б).

Параметры решетки, Å: а —  $c = 30.464$  для пленки; б —  $c = 30.561$  для пленки,  $a_{\text{BaF}_2} = 6.203$  для подложки.

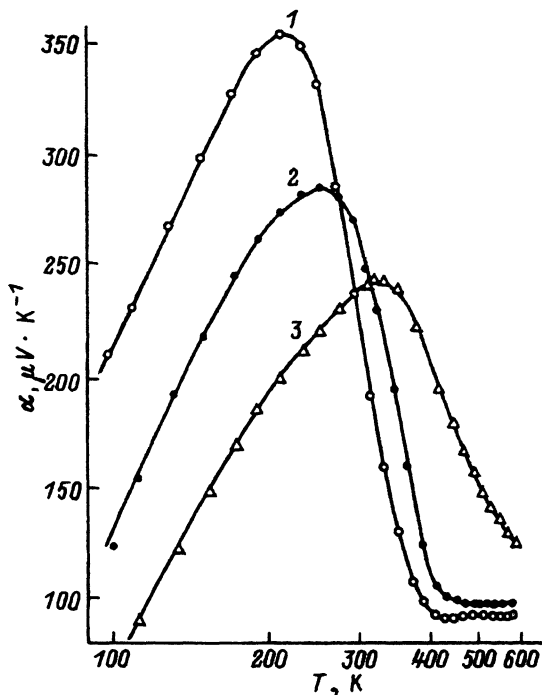


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  для пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , выращенных при различных температурах подложки  $T_{\text{sub}}$ , К: 1 — 640, 2 — 610, 3 — 580.

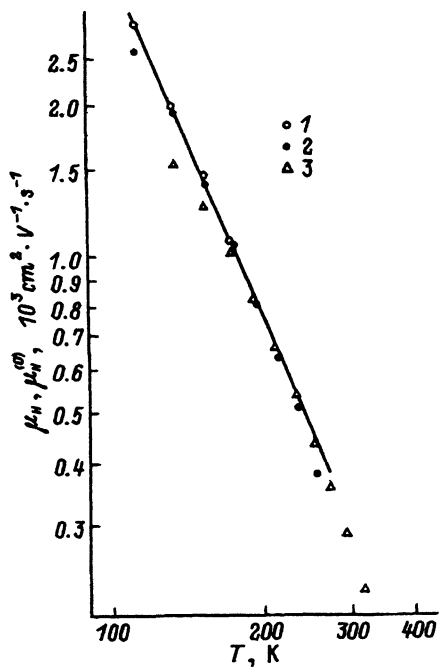


Рис. 9. Температурные зависимости холловских подвижностей  $\mu_H$  и  $\mu_H^{(0)}$  для пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , выращенных при различных температурах подложки  $T_{\text{sub}}$ , К: 1 — 640, 2 — 610, 3 — 580.

На рис. 9 приведены данные по холловской подвижности  $\mu_H = |R_{H0}|$  для пленок  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  с различной концентрацией электронов. Использование приведенных на рис. 2 и 3 данных по электрофизическим параметрам пленок  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  позволяет определить холловскую подвижность электронов  $\mu_H^{(0)}$  при отсутствии вырождения (рис. 9). Полученные данные для  $\mu_H^{(0)}$  пленок  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  примерно на 20% превышают соответствующие результаты для объемных монокристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  с малой концентрацией структурных дефектов [10]. В условиях акустического рассеяния при отсутствии вырождения холловская подвижность должна стремиться к значению

$$\mu_H^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e}{m^*} \tau_{ph}^{(0)}, \quad (3)$$

здесь  $e$ ,  $m^*$  — заряд и эффективная масса электронов,  $\tau_{ph}^{(0)}$  — время релаксации на акустических фононах.

Сопоставление полученных данных для  $\mu_H$ , приведенных на рис. 9, с соотношением (3) позволяет сделать вывод о существенно (в 2–3 раза) более сильной зависимости эффективной массы электронов  $m^*$  от температуры в монокристаллических пленках с малой концентрацией структурных дефектов по сравнению с объемными монокристаллами.

Полученные монокристаллические тонкие и толстые пленки  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  представляют интерес как для физических исследований особенностей явлений переноса в слоистых структурах, так и с точки зрения их возможных применений в микротермогенераторах.

### Список литературы

- [1] А.А. Аверкин, И.Г. Домбровская, Б.Я. Мойжес. ФТТ, **5**, 96 (1963).
- [2] А.А. Аверкин, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.Р. Регель, Ю.З. Санфиоров, Л.С. Стильбанс, Ж.Ж. Жапаров. В кн.: *Термоэлектрические материалы и пленки: Материалы Всесоюзного совещания* (Л., Наука, 1976, с. 4).
- [3] А.А. Аверкин, О.С. Грязнов, Ю.З. Санфиоров. ФТП, **10**, 584 (1976).
- [4] А.А. Аверкин, Б.М. Гольцман, Ж.Ж. Жапаров, Е.А. Жемчужина, М.Г. Комиссарчик, Ю.Г. Полистанский. ФТТ, **15**, 2543 (1973).
- [5] Б.М. Гольцман, М.Г. Комиссарчик. ФТТ, **15**, 301 (1973).
- [6] Ю.А. Бойков, Б.М. Гольцман, С.Ф. Синенко. ПТЭ, № 3, 230 (1975).
- [7] Ю.А. Бойков, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов. ФТТ, **20**, 1316 (1978).
- [8] Ю.А. Бойков, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов. ФТТ, **20**, 1548 (1978).
- [9] Ю.А. Бойков, О.С. Грибанова, В.А. Данилов, В.А. Кутасов. ФТТ, **33**, 3414 (1991).
- [10] I.P. Fleuriel, L. Quailiard, R. Triboulet, H. Sherrer, S. Sherrer. J. Phys. Chem. Sol., **49**, 1249 (1988).

Редактор Т.А. Полянская

# Some ways of hightening the figure-of-merit of semiconductor thermoelectrics

*Yu.A.Boikov, B.M.Goltzman, V.A. Danilov*

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St.-Petersburg

Described are some methods of hightening the figure-of-merit of semiconductor thermoelectrics. Elastic stresses were found to act upon the band structure while phonon scattering at grain boundaries results in lowering the lattice thermal conductivity. Both methods increase the material figure-of-merit.

---