

03,13

## Влияние термообработки на структуру и термоэлектрические свойства тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ и композитов на их основе

© Ю.Е. Калинин, М.А. Каширин, В.А. Макагонов<sup>✉</sup>, С.Ю. Панков, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: vlad\_makagonov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 мая 2016 г.)

В окончательной редакции 20 июня 2016 г.)

Исследовано влияние отжига в вакууме на термоэлектрические свойства тонких пленок твердого раствора  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$  и композитов  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$  с различным содержанием углерода, полученных методом ионно-лучевого напыления в атмосфере аргона. Установлено, что удельное электрическое сопротивление и термоэдс нанокompозитов  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$  зависят не только от концентрации углерода, но также от типа и концентрации собственных точечных дефектов твердого раствора  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ , определяющих тип проводимости гранул  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ . Как для пленок твердого раствора  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ , так и для пленок композитов  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$  проведены оценки фактора мощности, которые показали значения, сопоставимые с величинами для наноструктурных материалов на основе твердых растворов  $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (базовая часть государственного задания) и РФФИ (проект № 16-08-36411).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43945.206

### 1. Введение

Термоэлектрические преобразователи энергии благодаря сочетанию конструктивных и эксплуатационных характеристик находят широкое применение в различных системах энергообеспечения и жизнеобеспечения. Особое место среди таких преобразователей занимают пленочные термоэлементы и пленочные термобатареи, поскольку в этом случае существует возможность принципиально увеличить число элементов при сохранении объема преобразователя, а при необходимости создавать микроминиатюрные устройства [1,2]. Ключевыми элементами такого рода преобразователей являются тонкие пленки термоэлектриков, параметры которых могут отличаться от соответствующих характеристик объемных материалов. Для повышения термоэлектрической добротности полупроводниковых материалов их переводят в наноструктурированное состояние [3,4]. Однако малый размер частиц, определяющий термоэлектрические свойства наноструктурированных материалов, может приводить к температурной и временной нестабильности требуемых характеристик и, как следствие, к ограничению или даже невозможности их практического применения. Главной причиной такой нестабильности служит большое значение избыточной поверхностной энергии, стимулирующее протекание рекристаллизационных, гомогенизационных и сегрегационных процессов, приводящих к изменению наноструктуры вплоть до ее деградации. Известно, что рост нанозерен может быть заторможен за счет включений наночастиц второй фазы при получении нанокompозитов [5], что может положительно сказаться на эксплуатационных характеристиках наноматериала, в частности на стабильности его физических свойств.

Целью настоящей работы является изучение влияния термообработки на структуру и термоэлектрические свойства тонких наноструктурированных пленок твердого раствора  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$  и композитов в углеродной матрице на его основе.

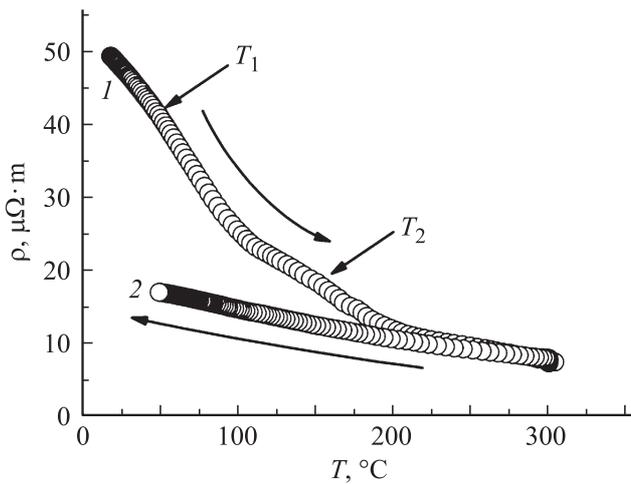
### 2. Методика эксперимента

Методики получения, анализа структуры тонких пленок твердого раствора  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$  и композитов  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ , а также используемые способы измерения термоэлектрических свойств были подробно описаны в [5].

Термообработка и измерение зависимостей удельного электрического сопротивления от температуры проводились в вакууме с давлением остаточных газов не более  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что нагрев тонких пленок  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$  и композитов  $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$  выше  $300^\circ C$  приводит к нарушению стехиометрии твердого раствора вследствие испарения теллура, поэтому измерения были ограничены диапазоном температур  $20-300^\circ C$ . Скорость роста температуры и скорость охлаждения составляли  $2-3^\circ C/min$ . Термообработанные образцы выдерживались при температурах отжига в течение 60 min, а измерение зависимостей  $\rho(T)$  осуществлялось в режиме нагрев-охлаждение без выдержки.

### 3. Результаты эксперимента

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления для тонкой пленки твердого раствора



**Рис. 1.** Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры тонкой пленки твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ : 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

$\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  представлена на рис. 1. На зависимости  $\rho(TC)$  при нагреве присутствуют два „излома“ (при  $T_1 = 50^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 150^\circ\text{C}$ ), за каждым из которых начинается участок более резкого изменения удельного электрического сопротивления с ростом температуры (кривая 1). С понижением температуры удельное электрическое сопротивление монотонно увеличивается, что указывает на сохранение полупроводникового типа проводимости и отсутствие обратимых структурных изменений.

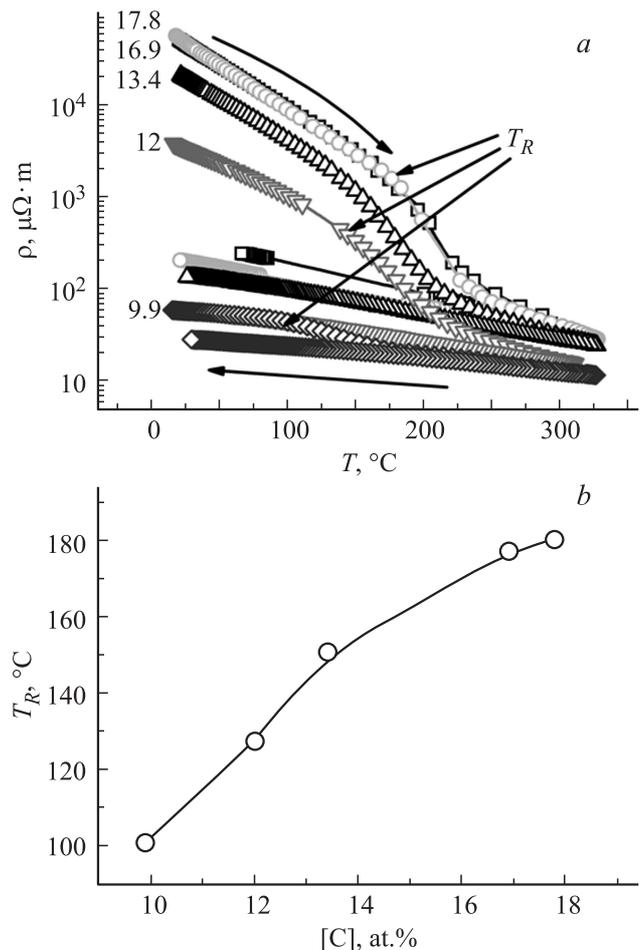
Температурные зависимости удельного электрического сопротивления для тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  представлены на рис. 2, а. Видно, что электрическое сопротивление композитов с небольшой концентрацией углерода ( $< 10 \text{ at.\% C}$  [5]) с ростом температуры понижается, как и в твердом растворе  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ , в пределах одного порядка величины, в то время как для образцов с большей концентрацией углерода происходит понижение сопротивления более чем на два порядка. На всех случаях на кривой нагрева присутствует участок наиболее сильного изменения удельного электросопротивления, связанного, вероятно, с рекристаллизационными процессами. Температура начала рекристаллизации  $T_R$  смещается в сторону комнатной с уменьшением доли углерода (рис. 2, б).

Ход зависимостей, измеренных в процессе охлаждения — гладкий, без изломов. С понижением температуры удельное электрическое сопротивление монотонно увеличивается, что, так же как и для тонкой пленки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ , указывает на отсутствие обратимых структурных изменений.

Для того чтобы выяснить, каким образом термообработка влияет на структуру и термоэлектрические свойства твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  и композитов на его основе, была осуществлена серия отжигов в вакууме при различных температурах в течение 60 мин. Для

всех образцов были проведены исследования структуры, термоэдс и удельного электрического сопротивления.

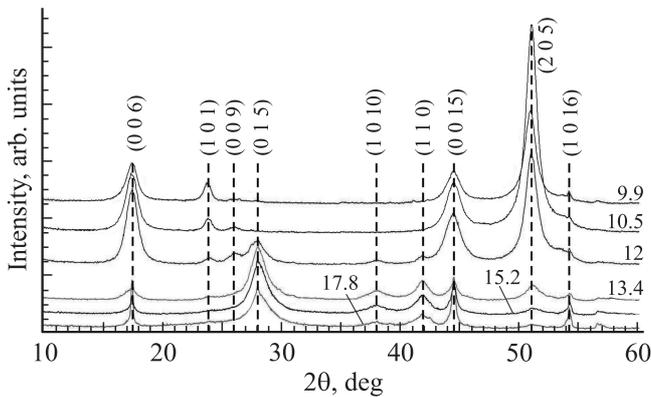
Исследования структуры тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  методами рентгеновской и электронной дифракции не выявили новых кристаллических фаз в образцах, подвергнутых отжигу. Структура тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  в исходном состоянии сразу после напыления была изучена ранее [5]. На картинах рентгеновской дифракции образцов, отожженных в вакууме при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 60 мин (рис. 3), присутствуют рефлексы только от одной кристаллической фазы — твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ . Было установлено, что параметры кристаллической решетки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  для тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  после отжига увеличились и стали равными  $a = 4.329 \text{ \AA}$ ,  $c = 30.414 \text{ \AA}$  (для исходного состояния:  $a = 4.138 \text{ \AA}$ ,  $c = 29.466 \text{ \AA}$  [5]). Увеличение параметров решетки может быть связано с большим количеством точечных дефектов типа вакансий и междоузельных атомов, которые в процессе термооб-



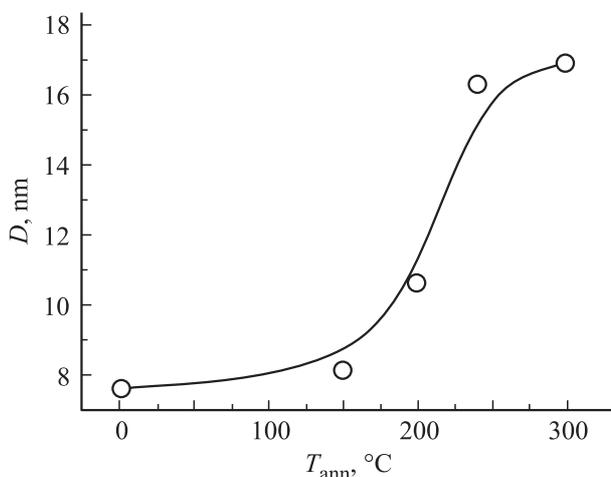
**Рис. 2.** Зависимости удельного электрического сопротивления от температуры (а), полученные в вакууме для тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  (около кривых указано содержание углерода в at.%), и зависимость температуры кристаллизации  $T_R$  от содержания углерода (б).

работки перераспределяются внутри кристаллической решетки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ , а также могут выходить на поверхность раздела гранула–матрица. В пленках с концентрацией углерода менее 12 at.% сохранилась текстура с осью  $\langle 205 \rangle$ , перпендикулярной плоскости пленки.

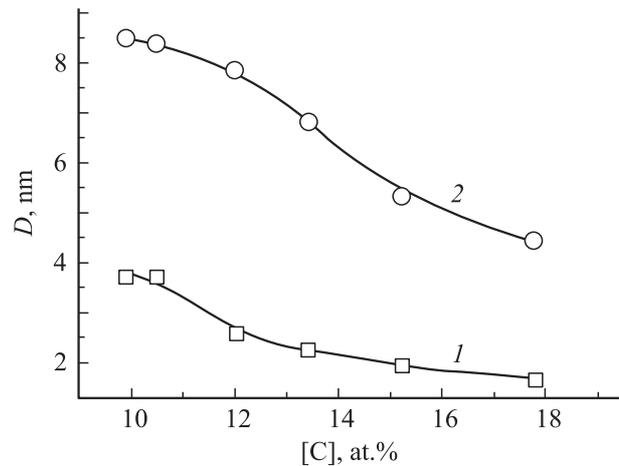
Для того чтобы оценить вклад рекристаллизационных процессов в уменьшение удельного электрического сопротивления, была проведена оценка размера кристаллитов  $D$  в зависимости от температуры отжига тонкой пленки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  (рис. 4) и композитов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  (рис. 5). После термообработки тонкой пленки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  при  $150^\circ\text{C}$  начинается процесс активной собирательной рекристаллизации, сопровождающийся быстрым ростом размера кристаллитов в 2 раза (рис. 4). Повышение температуры термообработки выше  $240^\circ\text{C}$  приводит к замедлению рекристаллизации, что свидетельствует о более рав-



**Рис. 3.** Дифрактограммы тонких пленок образцов системы  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  после отжига в вакууме при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 60 min. Справа около кривых указано содержание углерода в at.%.



**Рис. 4.** Зависимости размеров  $D$  кристаллитов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  от температуры отжига в вакууме в течение 60 min. Точке при  $0^\circ\text{C}$  соответствует размер кристаллита в исходном состоянии.

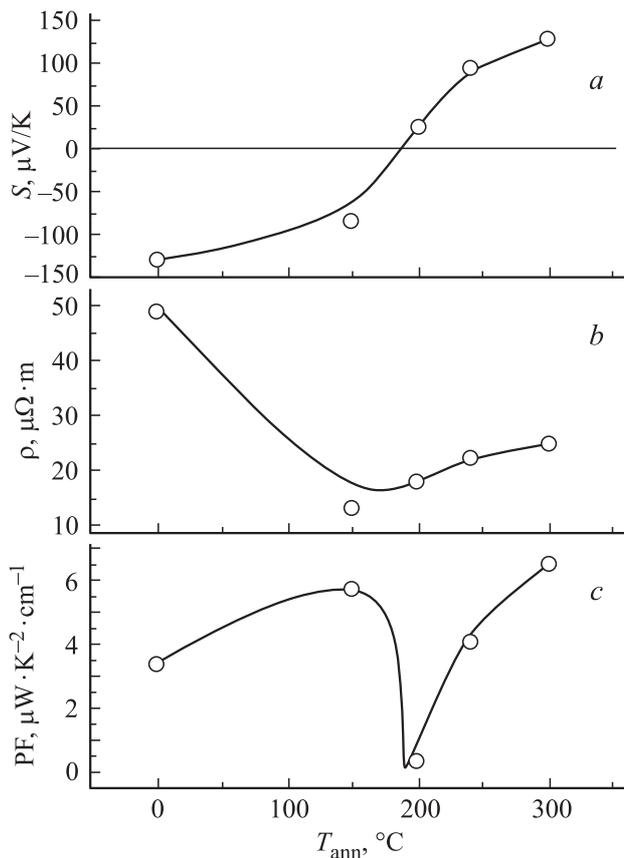


**Рис. 5.** Зависимости размеров  $D$  кристаллитов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  от концентрации углерода в тонких пленках  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  для исходного состояния (1) и после отжига в вакууме при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 60 min (2).

новесном состоянии структуры тонких пленок. Процесс рекристаллизации, начинающийся при  $T_2 = 150^\circ\text{C}$  (рис. 4), приводит к уменьшению доли межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением и соответственно к снижению удельного электрического сопротивления полученных пленок (рис. 1). Удельное электрическое сопротивление на участке  $150-250^\circ\text{C}$  уменьшилось более чем в 2 раза.

Термическая обработка тонких пленок композитов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  также приводит к увеличению размеров кристаллитов, т.е. гранул в композите (рис. 5). В исходном состоянии твердый раствор  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  в пленках  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  находился в нанокристаллическом состоянии с размерами кристаллитов 1.9–3.8 nm, при этом размер кристаллита увеличивается с уменьшением доли углерода (кривая 1 на рис. 5). После отжига в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$  в течение 60 min при температуре  $250^\circ\text{C}$  пленки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  по-прежнему остались нанокристаллическими, но размеры кристаллитов, как и ожидалось, увеличились до 4.4–8.5 nm (кривая 2 на рис. 5), причем тем сильнее, чем меньше углерода в пленке. Таким образом, углерод в полученных тонких пленках препятствует диффузии атомов твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  между кристалликами внутри углеродной матрицы, повышая температурную стабильность наноструктурного состояния в тонких пленках  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ .

Результаты влияния термообработки в течение 60 min на термоэдс и удельное электрическое сопротивление тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  при комнатной температуре представлены на рис. 6. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры отжига не является монотонной, и при температуре отжига



**Рис. 6.** Термоэдс (а), удельное электрическое сопротивление (б) и фактор мощности (с) тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  в зависимости от температуры отжига в вакууме в течение 60 min. Точкам при  $0^\circ\text{C}$  соответствуют свойства образца в исходном состоянии.

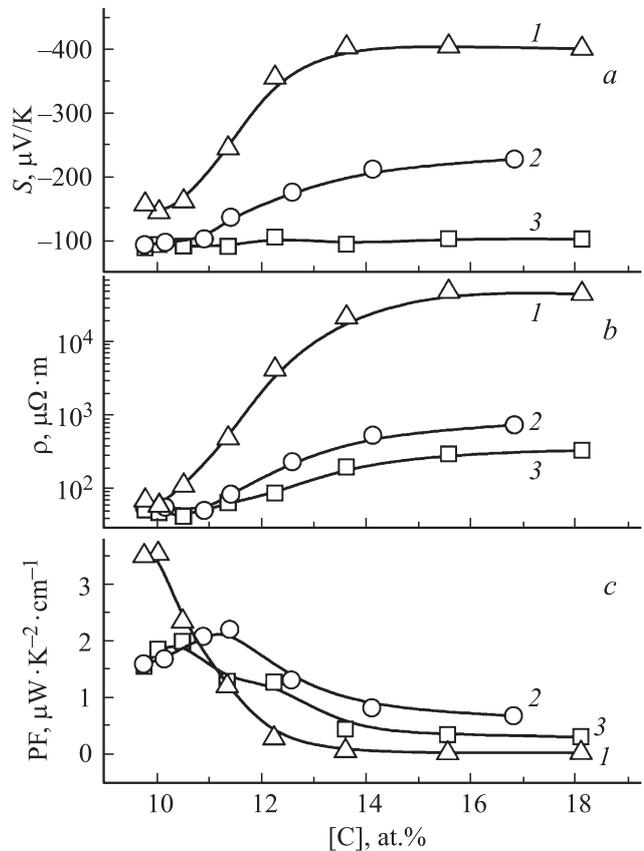
$T_{\text{ann}} = 190^\circ\text{C}$  наблюдается минимум. На зависимости термоэдс тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  от температуры отжига при  $T_{\text{ann}} = 190^\circ\text{C}$  происходит смена знака с отрицательного на положительный, что свидетельствует о смене типа доминирующих носителей с отрицательно заряженных электронов на положительные дырки.

Особый интерес представляет зависимость фактора мощности  $\text{PF} = \alpha^2/\rho$  от температуры отжига. Так же как и зависимость удельного электрического сопротивления от температуры отжига, она является немонотонной. При увеличении  $T_{\text{ann}}$  до  $150^\circ\text{C}$  происходит рост значений фактора мощности пропорционально уменьшению удельного электрического сопротивления, поскольку термоэдс в этом диапазоне температур отжига уменьшается несущественно ( $\sim 20\%$ ). Затем, в области смены знака термоэдс, фактор мощности обращается в нуль при  $T_{\text{ann}} = 190^\circ\text{C}$ . Дальнейший рост температуры отжига приводит к небольшому повышению удельного электрического сопротивления, однако сильное увеличение абсолютного значения термоэдс приводит к резкому возрастанию фактора мощности. Примечательной особенностью полученных результатов является тот факт,

что для образцов после отжигов при  $150$  и  $300^\circ\text{C}$  только лишь термообработкой удалось получить материалы одного и того же элементного состава, но с разным типом проводимости, при этом их факторы мощности оказались равны. Абсолютные же значения фактора мощности являются сопоставимыми со значениями для наноструктурных объемных материалов на основе твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  [6].

Смена знака термоэдс и немонотонная зависимость удельного электрического сопротивления от температуры термообработки для тонких пленок твердого раствора  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ , вероятно, являются результатом существования неравновесных точечных дефектов (антиструктурных дефектов и вакансий). Это могут быть также пары точечных дефектов, например пары антиструктурных дефектов металла и халькогена [7,8].

Измерения электрического сопротивления и термоэдс тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  при комнатной температуре показали (рис. 7), что после отжига при температурах  $150$  и  $250^\circ\text{C}$  знак термоэдс для всех образцов остался отрицательным: доминирующим типом носителей, так же как и для исходных образцов, являются электроны.



**Рис. 7.** Термоэдс (а), удельное электрическое сопротивление (б) и фактор мощности (с) тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  в исходном состоянии (1), после отжига в вакууме не хуже  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr в течение 60 min при температурах  $150$  (2) и  $250^\circ\text{C}$  (3).

Абсолютные же значения термоэдс после отжига при 150°C уменьшились почти в 2 раза для всех образцов. Значение удельного электрического сопротивления для образцов с концентрацией углерода до порога протекания ( $[C] > 10.5 \text{ at.}\%$ ) после отжигов также уменьшилось почти на два порядка при температуре отжига 150°C, благодаря чему фактор мощности возрос чуть более чем на порядок (рис. 7) по сравнению с наблюдаемым в исходном состоянии. Для образцов с концентрацией углерода за порогом протекания ( $[C] < 10.5 \text{ at.}\%$ ) изменение удельного электрического сопротивления после отжига при 150°C гораздо слабее: всего в 2 раза, что с учетом уменьшения значения термоэдс привело к снижению значений фактора мощности по сравнению с исходным состоянием более чем в 2 раза.

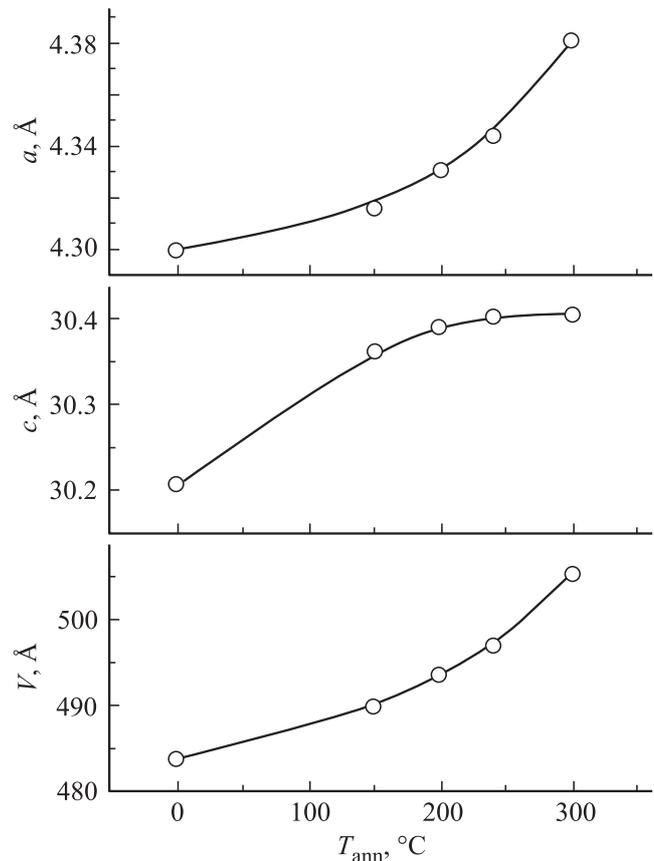
Увеличение температуры отжига до 250°C привело к тому, что независимо от доли углерода значение термоэдс образцов находится на уровне  $-100 \mu\text{V/K}$ , что также соответствует значениям термоэдс для образцов с концентрацией углерода менее 10.5 at.%, отожженных при 150°C. Величина удельного электрического сопротивления для образцов с большей концентрацией углерода при этом немного понизилась, а для образцов с концентрацией углерода менее 10.5 at.% практически не изменилась по сравнению со значениями, полученными в случае отжига при 150°C. Все это приводит к тому, что фактор мощности для образцов с концентрацией углерода менее 10.5 at.% практически не изменяется по сравнению с наблюдаемым для образца, отожженного при 150°C, а при концентрации углерода более 10.5 at.% уменьшается почти в 2 раза.

Следует отметить, что абсолютные значения фактора мощности в 2–3 раза меньше, чем приводимые в литературе для объемных материалов на основе твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  [6].

Таким образом, термоэлектрические свойства тонких пленок образцов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  с концентрацией углерода менее 10.5 at.% после отжига при 150°C и выше практически не изменяются, в то время как для образцов с концентрацией углерода более 10.5 at.% отжиг при температурах выше 150°C приводит к их ухудшению.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Основное изменение термоэлектрических свойств, заключающееся в снижении значений термоэдс и удельного электрического сопротивления для всех исследованных образцов композитов (как до, так и после порога протекания), приходится на область не очень высоких температур отжига (до 200°C). Такие зависимости термоэлектрических свойств не типичны для композитов металл–диэлектрик, характерной особенностью которых является увеличение электрического сопротивления



**Рис. 8.** Зависимости параметров кристаллической решетки ( $a$  и  $c$ ) и объема элементарной ячейки  $V$  для тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  от температуры термообработки в вакууме. Время выдержки при температуре отжига 60 min.

при термической обработке для композитов, находящихся до порога протекания, и уменьшение электрического сопротивления для композитов, расположенных за порогом протекания [9,10].

Вероятно, в данном случае изменения термоэлектрических свойств полученных композитов после отжигов в вакууме определяются не только ростом гранул твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  и уменьшением расстояний между ними, но и дефектностью структуры самих кристалликов твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ . Такими дефектами в композитах  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  могут быть, например, атомы углерода в зернах  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ , а также собственные точечные де-

Параметры кристаллической решетки ( $a$  и  $c$ ) твердого раствора  $\text{Sb}_1\text{Bi}_1\text{Te}_3$  по данным различных литературных источников

$a$ , Å	$c$ , Å	Литературная ссылка
4.328	30.476	[15]
4.326	30.488	[16]
4.33	30.50	[17]

фекты (СТД), характерные для твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  и определяющие их термоэлектрические характеристики и стабильность этих характеристик в зависимости от времени и температуры.

Известно, что для твердых растворов на основе  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  характерной особенностью является наличие СТД, которые возникают даже в стехиометрических составах [11–12]. При этом отрицательно заряженные антиструктурные дефекты, такие как  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$ ,  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$ ,  $\text{Bi}_{\text{Se}}^-$  и  $\text{Sb}_{\text{Se}}^-$ , образующиеся, когда избыточные катионы занимают свободные места в подрешетке анионов, являются дефектами акцепторного типа [13], а положительно заряженные вакансии анионов ( $V_{\text{Te}}^{2+}$  и  $V_{\text{Se}}^{2+}$ ) — дефектами донорного типа [14].

Для выяснения природы дефектов, возникающих в процессе ионно-лучевого напыления, а также изучения влияния на них термообработки были проведены исследования зависимости параметров кристаллической решетки твердого раствора  $\text{Sb}_{0,9}\text{Bi}_{1,1}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  от температуры термообработки (рис. 8). Для сравнения в таблице приведены параметры кристаллической решетки ( $a$  и  $c$ ) твердого раствора  $\text{Sb}_1\text{Bi}_1\text{Te}_3$  по данным различных литературных источников.

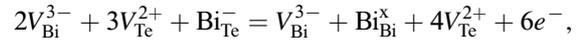
Анализ данных рис. 8 и таблицы показал, что параметры кристаллической решетки  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{1,1}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  для тонких пленок, полученных методом ионно-лучевого напыления, имеют значительно меньшие значения, чем указанные в справочной литературе.

Согласно [18], размеры атомов, входящих в твердый раствор  $\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{1,1}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$ , имеют следующие значения: для Bi 0.17 nm, для Sb 0.159 nm, для Te 0.16 nm и для Se 0.14 nm. Поскольку атомные радиусы Sb и Te приблизительно равны, а Se в полученных тонких пленках значительно меньше, чем Te, меньшие по сравнению со справочными данными значения параметров  $a$  и  $c$  могут являться следствием наличия в кристаллической решетке дефектов вакансионного типа. С увеличением температуры отжига параметры  $a$  и  $c$  кристаллической решетки тонких пленок  $\text{Sb}_{0,9}\text{Bi}_{1,1}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  монотонно увеличиваются, приближаясь к справочным данным для твердого раствора  $\text{Sb}_1\text{Bi}_1\text{Te}_3$  при  $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ , а параметр  $a$  становится даже немного больше. Следовательно, с увеличением температуры термообработки появляются либо дефекты междоузельного типа, либо антиструктурные дефекты.

На основании этих данных и результатов измерений термоэлектрических свойств можно предположить, что основным типом дефектов в объеме зерен являются донорные СТД вакансионного типа. При термообработке число неравновесных донорных дефектов (вакансий  $V_{\text{Te}}^{2+}$  и  $V_{\text{Se}}^{2+}$ ) уменьшается, а число акцепторных (антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$  и  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$ ) возрастает.

Таким образом, можно сделать вывод, что при ионно-лучевом напылении на подложку без дополнительного нагрева вследствие неравновесных условий получения происходит образование донорных вакансий  $V_{\text{Te}}^{2+}$ .

Эти вакансии могут заполняться атомами Bi из-за малой разности электроотрицательностей между Bi и Te ( $\Delta\chi = 0.3$ ) [19]. В результате возникают антиструктурные дефекты  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$ , что сопровождается образованием вакансий  $V_{\text{Bi}}^{3-}$  в катионной подрешетке. В работе [20] рассмотрена следующая схема взаимодействия между вакансиями и антиструктурными дефектами  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$ :



где  $\text{Bi}_{\text{Bi}}^x$  — атом висмута, находящийся в „своем“ положении в кристаллической решетке,  $e^-$  — созданный электрон.

В [21] было показано, что данное выражение остается также справедливым для взаимодействия между вакансиями и антиструктурными дефектами в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , а в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  по мере увеличения содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  антиструктурные дефекты Bi постепенно заменяются такими же дефектами Sb.

В результате в полупроводнике  $p$ -типа проводимости, полученном методом ионно-лучевого напыления, концентрация дырок вследствие эффекта компенсации уменьшается, а количество электронов возрастает настолько, что они становятся доминирующим типом носителей заряда.

Существование вакансий  $V_{\text{Te}}^{2+}$  не является энергетически выгодным по сравнению с антиструктурными дефектами  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$  и  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$ . Так, в работах [19,22] делается оценка энергии образования антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$  в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Они оказались равными  $\sim 0.4$  и  $0.35$  eV соответственно, что примерно в 3 раза меньше энергии образования вакансии Te (1.18–1.41 eV) [11]. Следовательно, возникновение антиструктурного дефекта энергетически более выгодно.

При термообработке число неравновесных донорных дефектов (вакансий  $V_{\text{Te}}^{2+}$ ) уменьшается, а число акцепторных (антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$  и  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$ ) возрастает. Соотношение между дефектами донорного и акцепторного типа изменяется в зависимости от температуры термообработки; следовательно, изменяется степень компенсации полупроводника, приводящая к смене типа доминирующих носителей заряда.

Таким образом, результаты измерения термоэлектрических свойств при комнатной температуре позволяют сделать вывод, что возрастание электропроводности с повышением температуры термообработки образцов тонких пленок  $\text{Sb}_{0,9}\text{Bi}_{1,1}\text{Te}_{2,9}\text{Se}_{0,1}$  до  $T_{\text{ann}} = 190^\circ\text{C}$  является результатом уменьшения количества межзеренных границ с высоким контактным сопротивлением и отжига неравновесных донорных СТД вакансионного типа, приводящего к уменьшению концентрации и одновременно с этим к увеличению подвижности электронов. Одновременно с этим растет число акцепторных дефектов (антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}^-$  и  $\text{Sb}_{\text{Te}}^-$ ), что приводит к компенсации доноров. Это отражается на уменьшении абсолютного значения термоэдс при  $T_{\text{ann}} < 190^\circ\text{C}$ . При отжигах с  $T_{\text{ann}} > 190^\circ\text{C}$  количество межзеренных

границ также уменьшается, и даже гораздо сильнее, чем при  $T_{\text{ann}} < 190^\circ\text{C}$ , однако происходит увеличение числа акцепторных дефектов, сопровождающееся сменой типа доминирующих носителей заряда на дырки. Вместе с этим рост удельного электрического сопротивления с ростом температуры отжига выше  $190^\circ\text{C}$  указывает на уменьшение подвижности дырок с ростом числа антиструктурных дефектов, а рост абсолютного значения термоэдс — на уменьшение степени компенсации полупроводника уже акцепторного типа.

## 5. Заключение

Показано, что полученные методом ионно-лучевого напыления пленки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  после отжига при  $T_{\text{ann}} > 190^\circ\text{C}$  меняют тип проводимости с электронного на дырочный при неизменном элементном составе. На основании результатов анализа структуры, удельного электросопротивления и термоэдс сделан вывод, что за смену типа доминирующих носителей ответственно соотношение между количествами СТД донорного и акцепторного типа после термообработки.

Из измерений параметров решетки  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  для образцов композита также следует, что после отжига внутри кристалликов твердого раствора  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$  происходит перераспределение между СТД донорного и акцепторного типа, а следовательно, и изменение типа проводимости гранул. Если термоэлектрические свойства композита определяются только лишь свойствами материала гранул, то для тонких пленок  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  также следовало бы ожидать смену типа доминирующих носителей, что привело бы к смене знака термоэдс. Однако измерения значений термоэдс свидетельствуют об обратном: доминирующим типом носителей заряда в тонких пленках композитов  $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$  после отжига при  $250^\circ\text{C}$  по-прежнему остаются электроны. При этом значение термоэдс независимо от доли углерода остается приблизительно равным  $-100\ \mu\text{V}/\text{K}$ , а в образцах с концентрацией углерода более 10.5 at.% удельное электрическое сопротивление и термоэдс практически перестают зависеть от температуры термообработки после отжига при  $150^\circ\text{C}$ .

## Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. Пленочные термоэлементы: физика и применение. Наука, М. (1985). 232 с.
- [2] Г.А. Громов. Компоненты и технологии *9(158)*, 87 (2014).
- [3] D.M. Rowe. Thermoelectrics handbook: macro to nano. Taylor & Francis Group, LLC, N.Y. (2006). 954 с.
- [4] Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов. Вестн. ВГТУ *6*, 129 (2014).
- [5] Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.В. Ситников. ФТТ *57*, 1904 (2015).
- [6] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren. Science **320**, 634 (2008).
- [7] N. Gerovac, G.J. Snyder, T. Caillat. Proc. of 21st Int. Conf. on thermoelectrics. IEEE (2002). P. 31.
- [8] H.-C. Kim, J.-S. Lee, T.-S. Oh, D.-B. Hyun, N.V. Kolomoets. Proc. of the 17th Int. Conf. on thermoelectrics. IEEE (1998). P. 125.
- [9] Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Альтернативная энергетика и экология *10*, 9 (2007).
- [10] А.С. Андреевко, В.А. Березовец, А.Б. Грановский, И.В. Золотухин, М. Инус, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней, Т. Палевский. ФТТ **45**, 1446 (2003).
- [11] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [12] L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao. Adv. Funct. Mater. **24**, 5211 (2014).
- [13] Z. Stary, J. Horak, M. Stordeur, M. Stolzer. J. Phys. Chem. Solids **49**, 29 (1988).
- [14] J. Horak, Z. Stary, P. Lostak, J. Pancir. J. Phys. Chem. Solids **51**, 1353 (1990).
- [15] M.J. Smith, R.J. Knight, C.W. Spencer. J. Appl. Phys. **33**, 2186 (1962).
- [16] W.R. Becebrede, O.J. Guentert. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1023 (1962).
- [17] М.М. Стасова, Н.Х. Абрикосов. Изв. АН СССР, Неорган. материалы **6**, 1090 (1970).
- [18] V. Richoux, S. Diliberto, C. Boulanger. J. Electron. Mater. **39**, 1914 (2010).
- [19] J. Horak, K. Cermak, L. Koudelka. J. Phys. Chem. Solids **47**, 805 (1986).
- [20] D. Zhao, B.P. Zhang, J.F. Li, H.L. Zhang, W.S. Liu. Solid State Sci. **10**, 651 (2008).
- [21] J. Navratil, Z. Stary, T. Plechacek. Mater. Res. Bull. **31**, 1559 (1996).
- [22] G.R. Miller, C.-Y. Li. J. Phys. Chem. Solids **26**, 173 (1965).