

# Термоэдс тонких пленок $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$ и $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$

© М.В. Суслов, В.А. Комаров<sup>†</sup>, А.В. Суслов

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт Петербург, Россия

<sup>†</sup> E-mail: va-komar@yandex.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Представлены результаты исследования гальваномагнитных и термоэлектрических свойств тонких блочных пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  и  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  на подложках из слюды и полиимида. Используемый метод измерения термоэдс позволил исследовать температурную зависимость термоэдс, не внося дополнительных деформаций в систему подложка–пленка. Обнаружено существенное различие температурных зависимостей гальваномагнитных свойств и термоэдс пленок на слюде и полиимиде. В рамках двухзонного приближения рассчитаны концентрации и подвижности свободных носителей заряда в пленках на слюде и полиимиде, а также уровни химического потенциала для электронов и дырок. Различие параметров носителей заряда в пленках на слюде и полиимиде связывается с деформациями в системе пленка–подложка.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44637.23

## 1. Введение

Измерение термоэдс низкоразмерных объектов является довольно сложной задачей. Это связано в первую очередь с трудностью достоверного измерения разности температур на исследуемой структуре. Эта задача значительно усложняется, если исследования проводятся в широком интервале температуры. Дополнительные сложности возникают при исследовании тонких пленок полуметаллов и узкозонных полупроводников, таких как  $\text{Bi}$  и  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . Свойства этих материалов очень чувствительны к механическим деформациям [1,2], поэтому при измерении термоэдс тонкой пленки необходимо не исказить естественную деформацию пленки, возникающую в результате различия коэффициента температурного расширения (КТР) материалов подложки и пленки.

В данной работе представлены результаты исследования гальваномагнитных свойств и термоэдс тонких пленок  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  методом, позволяющим полностью устранить жесткий механический контакт системы подложка–пленка и конструкционных элементов криостата измерительной установки.

## 2. Методика эксперимента

Исследуемые пленки  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  получены методом дискретного термического напыления в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температуре подложки 410 К с последующим отжигом при 540 К в течение 30 мин. В качестве подложек использовалась слюда мусковит и пленка полиимида, КТР которых равен  $8 \cdot 10^{-6}$  и  $30 \cdot 10^{-6}$  1/К соответственно. Толщина подложек 15–20 мкм. Для исследования были выбраны составы с содержанием сурьмы 8 и 15 ат% Sb.

Структура полученных пленок исследовалась методами атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для выявления границ кристаллитов

использовался метод избирательного химического травления [3].

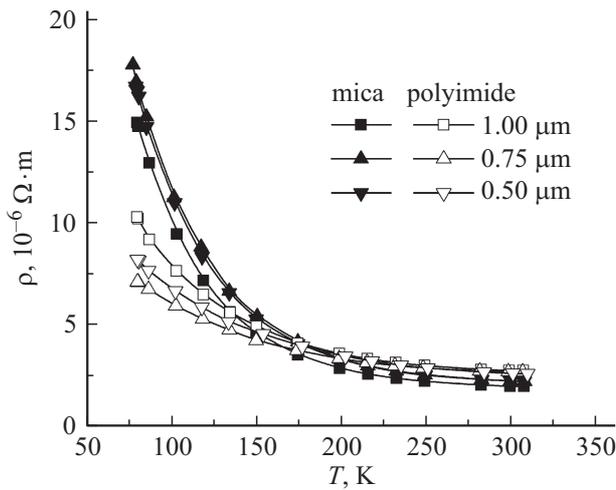
Исследования удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс были проведены в диапазоне температур 77–300 К в магнитном поле до 0.7 Тл.

Измерение термоэдс проведено с использованием специальной методики, исключающей искажение деформации в системе пленка–подложка. Для этого нагреватель и измеритель температуры (термосопротивление (ТС)) в виде тонкопленочной структуры формируются на обратной стороне подложки. Тонкопленочное ТС располагается точно под „горячим“ контактом исследуемой пленки. Такое расположение ТС позволяет измерять изменение температуры „горячего“ контакта пленки при включении тонкопленочного нагревателя. В процессе исследования подложка с пленкой не имеет механического контакта с элементами криостата. Градуировка ТС производилась в процессе исследования зависимости термоэдс от температуры. Погрешность измерения термоэдс при разности температур 3–4 К составила менее 10%.

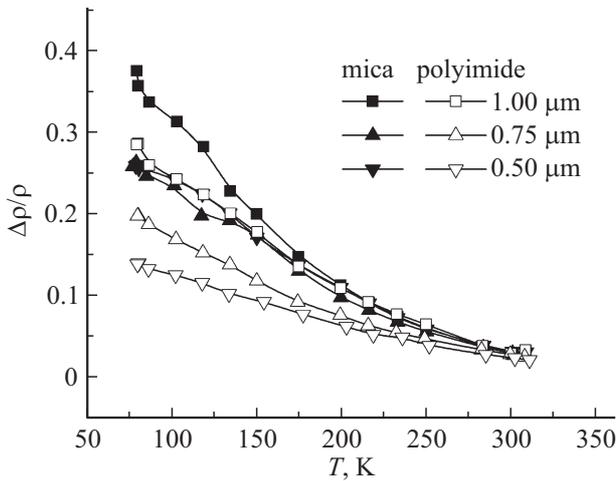
## 3. Экспериментальные результаты

Исследование структуры полученных пленок показало, что все пленки имеют блочную структуру с преимущественной ориентацией оси  $C_3$  в блоках перпендикулярно плоскости пленки. Пленки на полиимиде характеризуются большей разориентацией оси  $C_3$  относительно плоскости пленки. В пленках на слюде существует в основном две согласованные азимутальные ориентации кристаллитов, соответствующие зеркальному, относительно плоскости пленки, отражению кристалла. В пленках на полиимиде наблюдается произвольная азимутальная ориентация блоков.

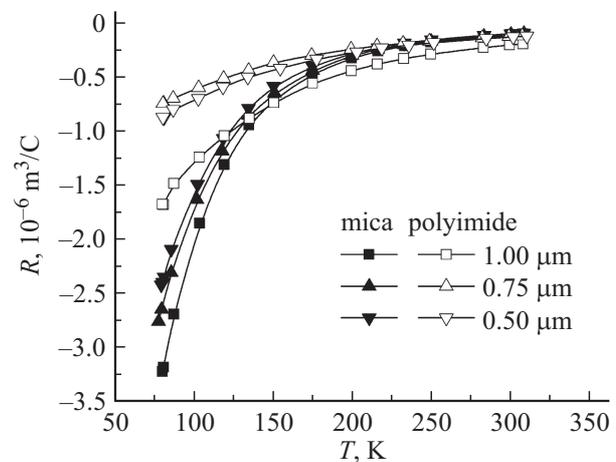
Кристаллиты пленок на слюде имеют развитые границы и средние размеры 5–6 мкм для пленки толщи-



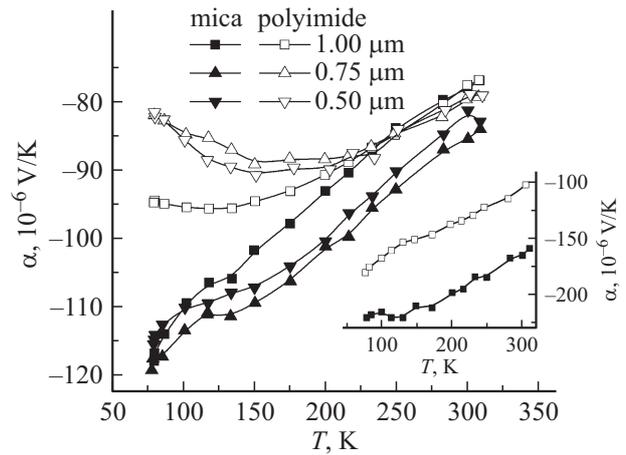
**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида.



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительного магнетосопротивления пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида.  $B = 0.7$  Тл.



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Холла пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида.  $B = 0.7$  Тл.



**Рис. 4.** Температурные зависимости термоэдс пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида. На вставке — температурные зависимости термоэдс пленок  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  толщиной 0.35 мкм на подложках из слюды и полиимида.

ной 1 мкм и 3–4 мкм — для пленки 0.5 мкм. В пленках на полиимиде размеры кристаллитов составляют 0.5–1.5 мкм.

Результаты измерения удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла и термоэдс представлены на примере пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  на рис. 1–4.

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  как на слюде, так и на полиимиде имеют полупроводниковый характер (рис. 1). Вследствие меньшего размера кристаллитов сопротивление пленок на полиимиде при 300 К больше, чем пленок на слюде. При 77 К соотношение сопротивлений пленок на полиимиде и слюде меняется на обратное: удельное сопротивление пленок одинаковой толщины на полиимиде меньше, чем на слюде.

Относительное магнетосопротивление всех пленок увеличивается с понижением температуры (рис. 2). Однако при 77 К значение магнетосопротивления пленок одинаковой толщины на слюде больше, чем на полиимиде.

Коэффициент Холла всех исследованных пленок отрицательный, как и соответствующая компонента в монокристалле того же состава (рис. 3). Величина коэффициента Холла в пленках одинаковой толщины на слюде существенно больше по абсолютной величине, чем на полиимиде. Такое различие величины коэффициента Холла пленок на различных подложках может быть обусловлено либо изменением соотношения подвижности электронов и дырок, либо различием концентрации свободных носителей заряда в пленках на слюде и полиимиде.

Исследования термоэдс пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  на слюде и полиимиде показали, что температурные зависимости для них существенно различаются (рис. 4). Для исследованных пленок на слюде происходит монотонное

Результаты расчетов уровней химического потенциала ( $\mu_n^*$ ,  $\mu_p^*$ ), парциальных термоэдс ( $\alpha_n$ ,  $\alpha_p$ ), термоэдс ( $\alpha$ ) и измеренной термоэдс ( $\alpha_{\text{эксп.}}$ ) пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  на слюде и полиимиде для 77 К

Подложка	Толщина пленки, мкм	$\mu_n^*$	$\mu_p^*$	$\alpha_n$ , мкВ/К	$\alpha_p$ , мкВ/К	$\alpha$ , мкВ/К	$\alpha_{\text{эксп.}}$ , мкВ/К
Слюда	0.75	0.45	-0.92	-235	399	-119	-119
Слюда	0.5	0.54	-0.82	-230	292	-116	-117
Полиимид	0.5	1.88	0.45	-167	319	-83	-81
Полиимид	0.75	1.98	0.55	-163	315	-76	-82

увеличение термоэдс по абсолютной величине, и при 77 К она достигает значения 115–120 мкВ/К. В пленках на полиимиде при понижении температуры термоэдс сначала растет по абсолютной величине, а затем начинает уменьшаться. С уменьшением толщины положение минимума на зависимости смещается в область более высокой температуры.

Причиной такого различия значений термоэдс при низкой температуре может быть изменение соотношения между подвижностями электронов и дырок или изменение концентрации свободных носителей заряда и, как следствие, изменение парциальных термоэдс.

Результаты исследования термоэдс и эффекта Холла в пленках на слюде и полиимиде хорошо согласуются между собой.

Аналогичные результаты были получены при исследовании гальваномагнитных свойств пленок  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  на подложках из слюды и полиимида. Некоторое отличие имеют только зависимости для термоэдс этих пленок (см. вставку на рис. 4). В отличие от пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  возрастание термоэдс при понижении температуры происходит в пленках  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  независимо от материала подложки. Величина термоэдс в пленке  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  на слюде существенно больше, чем в пленке на полиимиде во всем интервале температуры.

Используя результаты исследования гальваномагнитных свойств, в двухзонном приближении и при сохранении равенства концентрации дырок и электронов, были рассчитаны концентрация и подвижности носителей заряда. Результаты расчета для пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  на слюде и полиимиде представлены на рис. 5, 6.

Концентрация свободных носителей заряда в пленках на полиимиде больше, чем на слюде (рис. 5). Различия в концентрации увеличивается с понижением температуры. Это справедливо для пленок всех исследованных толщин.

Подвижности носителей заряда, как и следовало ожидать, возрастают при понижении температуры (рис. 6). Подвижности электронов в пленках на слюде несколько выше, чем на полиимиде. В соответствии с классическим размерным эффектом уменьшение толщины пленки приводит к уменьшению подвижности носителей заряда.

Подвижность дырок имеет схожую температурную зависимость, однако меньше ее на порядок. В отличие от

пленок на полиимиде, в пленках на слюде наблюдается некоторое стремление к насыщению при понижении температуры.

Аналогичные результаты были получены для пленок  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ : концентрация свободных носителей заряда в пленках на полиимиде больше, чем на слюде.

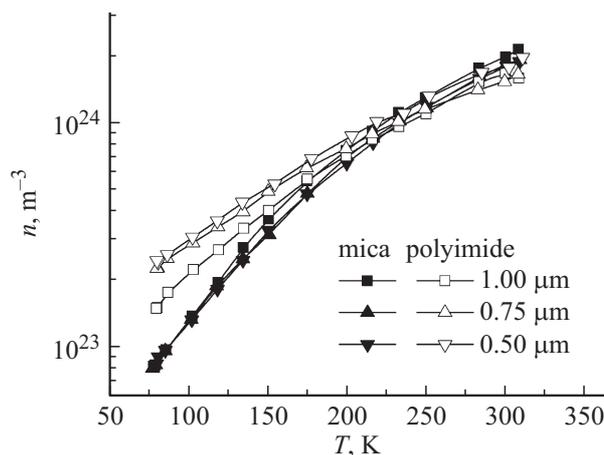


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда в пленках  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида.

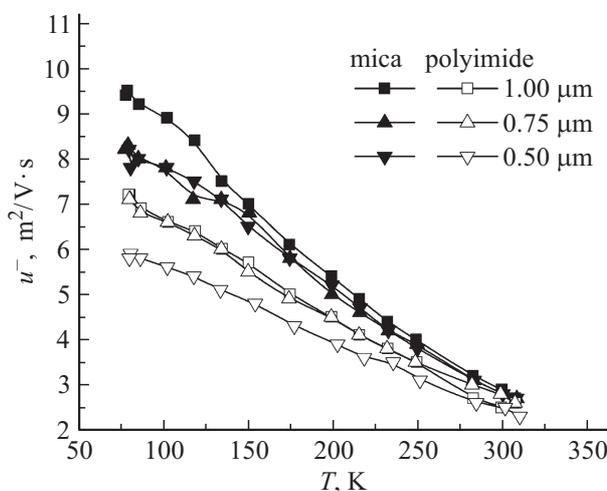


Рис. 6. Температурные зависимости подвижности электронов в пленках  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  различной толщины на подложках из слюды и полиимида.

Для пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$ , используя полученные значения концентрации носителей заряда, были рассчитаны уровни химического потенциала для электронов и дырок ( $\mu_n^*$ ,  $\mu_p^*$ ). В расчетах для зоны проводимости использовались параметры электронной  $L$ -зоны, а для валентной — параметры  $T$ -зоны висмута.

В дальнейшем, используя полученные значения химического потенциала, в приближении рассеяния на фонах были определены парциальные термоэдс электронов и дырок ( $\alpha_n$ ,  $\alpha_p$ ).

Полученные значения парциальных термоэдс и подвижностей электронов и дырок были использованы при расчете термоэдс ( $\alpha$ ) пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  на слюде и полиимиде. Результаты расчетов для температуры 77 К представлены в таблице.

Сравнение рассчитанных значений термоэдс и измеренных экспериментально показывает хорошее совпадение результатов.

#### 4. Заключение

Использование специальной методики измерения термоэдс позволило выявить существенное различие температурных зависимостей термоэдс пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  и  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  на слюде и полиимиде в интервале температуры 77–300 К.

Такое значительное различие свойств пленок  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  и  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  на подложках с различным КТР обусловлено деформациями в системе пленка–подложка вследствие различия КТР материала пленки и подложки [4].

Расчеты параметров носителей заряда и их энергетического спектра, проведенные в двухзонном приближении, дают хорошее согласие с экспериментом. Они подтверждают предположение о существенном пере строении энергетических зон вблизи уровня Ферми.

Результаты, полученные для пленок  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , показывают, что действие деформации в системе пленка–подложка на зонную структуру материала пленки существенно отличается от действий атомов сурьмы и требует дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ в сфере научной деятельности.

#### Список литературы

- [1] В.А. Комаров. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*. Докл. VIII Межгос. сем. (ноябрь 2002 г.). (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2002) с. 237.
- [2] Н.С. Каблукова, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, Е.Е. Христич. Изв. Рос. гос. пед. ун-та им. А.И. Герцена, **153** (2), 13 (2012).
- [3] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ, **50** (7), 1312 (2008).
- [4] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова. ФТТ, **58** (3), 605 (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Thermopower of the thin films of $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$ and $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$

M.V. Suslov, V.A. Komarov, A.V. Suslov

Herzen Russian State Pedagogical University,  
191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The paper presents results on the galvanomagnetic and thermoelectric properties of thin block films of  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  and  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  on mica and polyimide substrates. Our method of measuring the thermopower allowed us to study the temperature dependence of the thermopower without additional deformations of the system substrate–film. We discovered a significant difference in the temperature dependences of the galvanomagnetic and thermoelectric properties of the films on mica and polyimide. We calculated the concentration and the mobility of free charge carriers of films on mica and on polyimide and chemical potential levels for electrons and holes under two-zone model. We believe that deformation in the film–substrate system is the main reason of the differences in the charge carriers parameters of the films.