

Отклик термоэлектрических параметров пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ на вторичную рекристаллизацию

© Ю.А. Бойков, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yu.boikov@mail.ioffe.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 15 февраля 2017 г.)

Методом дискретного испарения на подложках из слюды (мусковит) сформированы пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ толщиной 1.2 мкм. Средний латеральный размер кристаллитов в свежеработанных пленках ~ 800 нм. Плоскость (0001) в кристаллитах преимущественно ориентирована параллельно плоскости подложки. После термообработки в атмосфере аргона эффективный латеральный размер кристаллитов, в которых ось третьего порядка перпендикулярна плоскости подложки, увеличивался в 3–5 раз, причем последние были четко преимущественно ориентированы в плоскости подложки. Параметр термоэлектрической мощности пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, после их термообработки в инертной атмосфере возрастал примерно вдвое и имел значения, близкие к его величине для соответствующих монокристаллов.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44776.45

1. Введение

Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы обладают наивысшими значениями термоэлектрической эффективности Z при температурах, близких к комнатной [1] ($Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, где α — коэффициент термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность). Разработка технологии получения тонких слоев $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ с заданной стехиометрией и структурой является необходимым условием для их практического использования в миниатюрных термоэлектрических преобразователях энергии. Кроме того, исследование особенностей роста, структуры, электронных параметров и теплопроводности пленок $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ имеет принципиальное значение для создания новых объемных высокоэффективных термоэлектрических материалов, решеточная теплопроводность которых существенно подавлена вследствие рассеяния фононов на межкристаллитных и/или межфазных границах [2].

Вследствие неконгруэнтного испарения халькогенидов висмута и сурьмы и селективного реиспарения халькогена с поверхности разогретой подложки получение пленок $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ заданного состава с использованием тигельного испарения крайне затруднено. Решить проблему формирования тонких слоев $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ с требуемой стехиометрией позволяют методы термического испарения, обеспечивающие высокое пересыщение паровой фазы заданного состава у поверхности подложки и/или растущей пленки. Существенное влияние на преимущественную ориентацию кристаллических зерен в формируемом слое халькогенидов висмута и сурьмы помимо подложки оказывает анизотропия свободной энергии свободной поверхности.

2. Эксперимент

В настоящей работе исследованы структура и транспортные параметры пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ толщиной 1.2 мкм, сформированных методом дискретного испаре-

ния в вакууме 10^{-5} мбар. Для приготовления исходной шихты проводили механическое диспергирование объемных монокристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенных методом зонной плавки. Эффективный размер зерен шихты 10–40 мкм. Шихту порционно подавали из бункера в разогретый до 800°C кварцевый тигель. В качестве подложек использовались свежие сколы слюды мусковит. Для получения данных о морфологии свободной поверхности сформированных термоэлектрических пленок были исследованы угольные реплики, снятые с поверхности сформированных термоэлектрических пленок. Изменения структуры пленок после термообработки в атмосфере аргона ($T = 380^\circ\text{C}$, $P_{\text{Ar}} = 600$ mbar) контролировали с использованием электронной дифракции (пучок электронов был направлен вдоль нормали к плоскости подложки).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для описания структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы наряду с ромбоэдрической часто используют [3] гексагональную элементарную ячейку, ось c в которой перпендикулярна пятислонным квинтетам из чередующихся слоев халькогена и слоев состоящих из атомов Bi и Sb. Связь между квинтетами слабая — типа ван-дер-ваальсовой. Это индуцирует существенную анизотропию свободной энергии свободной поверхности γ для кристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. В твердых растворах халькогенидов висмута и сурьмы минимальные значения γ имеют поверхности, нормальные к оси третьего порядка.

3.1. Структура и морфология поверхности пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

На рис. 1, *a, b* показаны изображения свободной поверхности выращенных пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до и после

термообработки в атмосфере аргона. Эффективный латеральный размер кристаллических зерен в свежесоздаваемых термоэлектрических пленках ~ 0.4 мкм. Из данных электроннографического исследования (рис. 2, *a*) следует, что плоскость (0001) в кристаллитах преимущественно ориентирована параллельно плоскости подложки, однако в пленках присутствуют также кристаллические зерна, в которых параллельной плоскости подложки является плоскость (10 $\bar{1}$ 5). В процессе термообработки пленок в атмосфере аргона латеральный размер кристаллитов увеличивался в 2–4 раза (рис. 1, *b*). Движущей силой вторичной рекристаллизации пленок, сопровождающейся увеличением объемной доли кристаллитов, для которых ось *c* перпендикулярна плоскости подложки, является уменьшение свободной энергии свободной поверхности пленки. После термообработки выращенных пленок ось *c* практически во всех кристаллитах была перпендикулярна плоскости подложки, причем последние были четко преимущественно ориентированы и в плоскости подложки.

3.2. Электронные параметры выращенных пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

Межкристаллитные границы, как правило, оказывают существенное влияние на электронный транспорт и на решеточную теплопроводность твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

В процессе термообработки выращенных слоев $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ не только происходит увеличение латеральных размеров кристаллитов, в которых ось *c* перпендикулярна плоскости подложки, но и существенным образом меняется зарядовое состояние межкристаллит-

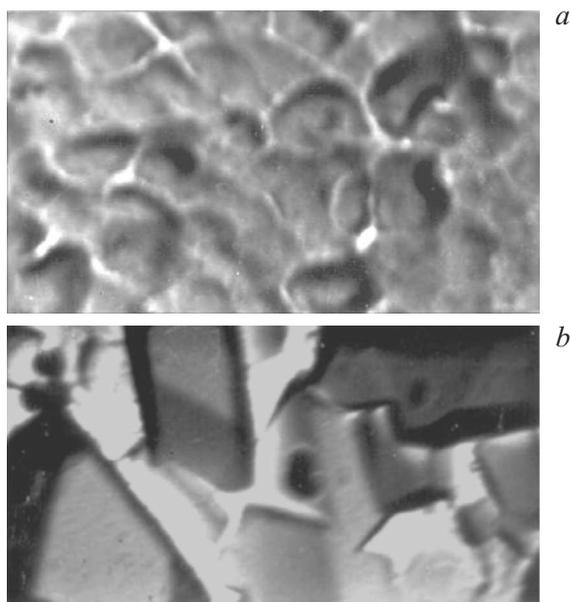


Рис. 1. Морфология свободной поверхности выращенной пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (*a*) и после (*b*) термообработки в инертной атмосфере ($\times 11000$).

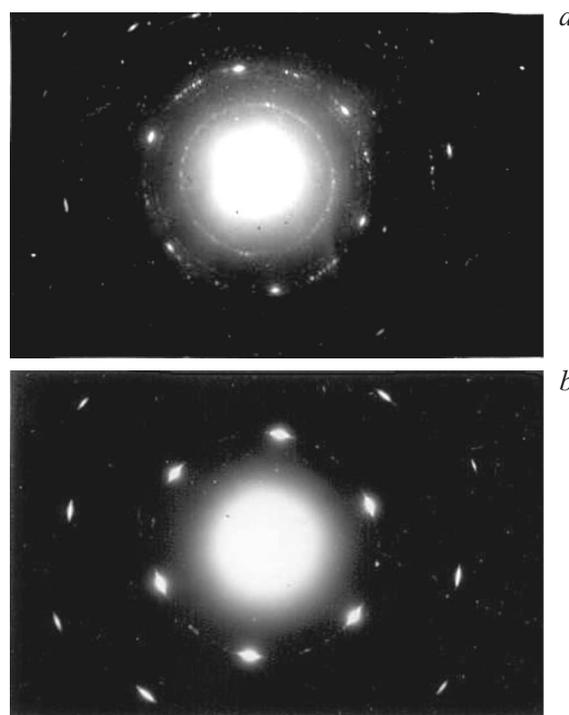


Рис. 2. Электрограммы на просвет для пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (*a*) и после (*b*) термообработки в инертной атмосфере.

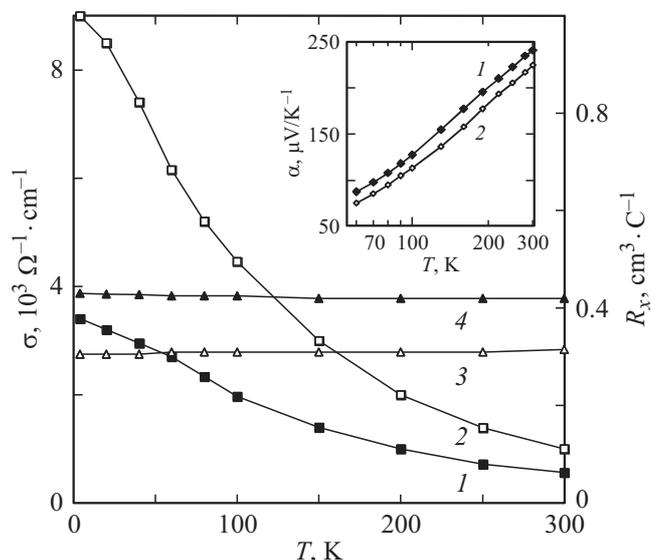


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (1, 2) и коэффициента Холла (3, 4) для пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (1, 4) и после (2, 3) термообработки в инертной атмосфере. На вставке приведены температурные зависимости коэффициента термоэдса для пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (1) и после (2) термообработки.

ных границ вследствие селективного испарения теллура. Обогащение межкристаллитных прослоек сурьмой приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда (дырок), что способствует уменьшению их вклада в электросопротивление термоэлектрического

слоя. Как следует из данных, приведенных на рис. 3, электропроводность термообработанных пленок существенно превышала соответствующие данные для пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, не подвергнутых термообработке, во всем исследованном температурном интервале. Некоторое уменьшение коэффициента Холла пленок после термообработки обусловлено селективным реиспарением теллура с поверхности кристаллических зерен, однако интенсивность последнего значительно ниже, чем интенсивность реиспарения атомов теллура из межкристаллитных прослоек с высокой концентрацией дефектов структуры. Параметр термоэлектрической мощности ($\alpha^2\sigma$) пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ возрос примерно вдвое после их термообработки в атмосфере инертного газа (рис. 3). Это обусловлено в значительной степени увеличением эффективной подвижности дырок.

4. Заключение

Метод дискретного испарения может быть успешно использован для формирования пленок многокомпонентных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. При использовании ориентирующей подложки (слюда) рекристаллизация термоэлектрических пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в процессе термообработки позволяет получить четко преимущественно ориентированные как азимутально, так и относительно нормали к плоскости слюды термоэлектрические пленки. При комнатной температуре параметр термоэлектрической мощности термообработанных пленок примерно соответствовал его величине для монокристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($40\text{--}45$) $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$.

Финансовая поддержка данных исследований была частично получена из проекта РФФИ № 15-02-03996.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry. *J. Cryst. Growth*, **170**, 817 (1997).
- [3] М.Н. Francombe. *Brit. J. Appl. Phys.*, **9**, 415 (1958).

Редактор Г.А. Оганесян

Response of thermoelectric parameters of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films to secondary recrystallization

Yu.A. Boykov, V.A. Danilov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Flash evaporation was used to grow 1200 nm thick $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films on mica substrates. Lateral effective size of the crystallites in the films was about 400 nm. (0001) plane in the crystallites was preferentially parallel to a substrate plane. An effective lateral size of the crystallites in the films was roughly 3–5 times increased after heat treatment in argon atmosphere. c axis in the crystallites was strictly parallel to a substrate normal. The crystallites were laterally preferentially oriented as well. After heat treatment thermoelectric power factor of the films was about three times larger than that before treatment. An absolute value of the power factor was roughly the same like that for corresponding bulk single crystals.