

Термоэдс тонких пленок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) на подложках из слюды и полиимида в температурном интервале 77–300 К

© М.В. Суслов¹, В.М. Грабов¹, В.А. Комаров¹, Е.В. Демидов¹,
С.В. Сенкевич², А.В. Суслов¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mvsuslov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Представлены результаты исследования термоэдс тонких блочных пленок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) толщиной 100–1000 нм на подложках из слюды и полиимида в интервале температуры 77–300 К. При измерении термоэдс использован метод, исключающий искажение деформации в системе пленка–подложка. Проведен анализ структуры, температурных зависимостей термоэдс и удельного сопротивления тонких пленок, проведена оценка фактора мощности. Обнаружено различие характера температурных зависимостей термоэдс и удельного сопротивления пленок на подложках из слюды и полиимида. Обнаруженное различие объясняется изменением параметров зонной структуры под воздействием деформации, возникающей в системе пленка–подложка вследствие различия температурного расширения материалов пленки и подложки.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47544.02

1. Введение

В настоящее время одним из актуальных путей увеличения эффективности термоэлементов считается использование низкоразмерных структур и наноструктур при создании ветвей термоэлементов. Одними из наиболее эффективных термоэлектрических материалов в низкотемпературной области являются сплавы системы висмут–сурьма, поэтому исследования термоэлектрических явлений, в частности термоэдс, в низкоразмерных структурах на основе этих материалов являются весьма актуальными.

Исследование термоэдс низкоразмерных объектов, в частности тонких пленок полуметаллов на основе висмута и системы висмут–сурьма представляет собой сложную задачу. Так как пленка представляет единое целое с подложкой, на которой она сформирована, то исследованию подвергается не столько пленка, сколько система пленка–подложка. Механическая связь пленки и подложки в случае различия температурного расширения этих материалов вызывает механическую деформацию пленки при температуре, отличной от температуры ее формирования. Как показано в работах [1–3], такая деформация пленок висмут–сурьма оказывает сильное влияние на электрические их свойства. С этой же точки зрения механическая связь структуры пленка–подложка и элементов измерительной оснастки, необходимая для точного установления и измерения градиента температуры при измерении термоэдс, может создавать дополнительные деформации, вносящие искажения в исследуемые температурные зависимости. Поэтому необходимо использовать методы, исключающие возникновение дополнительных деформаций в системе пленка–подложка.

В данной работе представлено систематическое исследование термоэдс тонких пленок твердого раствора висмут–сурьма одним из таких методов [4].

2. Эксперимент

Тонкие пленки $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $0 \leq x \leq 0.15$ были 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 использовались слюда (мусковит) и полиимидная пленка. Коэффициент температурного расширения (КТР) этих материалов равен $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно. КТР висмута в тригональной плоскости равен $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, подложки из слюды вызывают деформацию плоскостного растяжения, а подложки из полиимида — деформацию плоскостного сжатия пленки при температурах ниже температуры формирования пленки.

На полученных пленках были исследованы температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления в интервале температур 77–300 К. Методика измерения термоэдс, исключающая искажение естественной деформации в системе пленка–подложка, представлена в работе [4].

3. Результаты и обсуждение

Исследование структуры показало, что полученные пленки представляют собой блочный текстурированный кристалл, с преимущественной ориентацией оси C_3 перпендикулярно к плоскости пленки. В пленках на

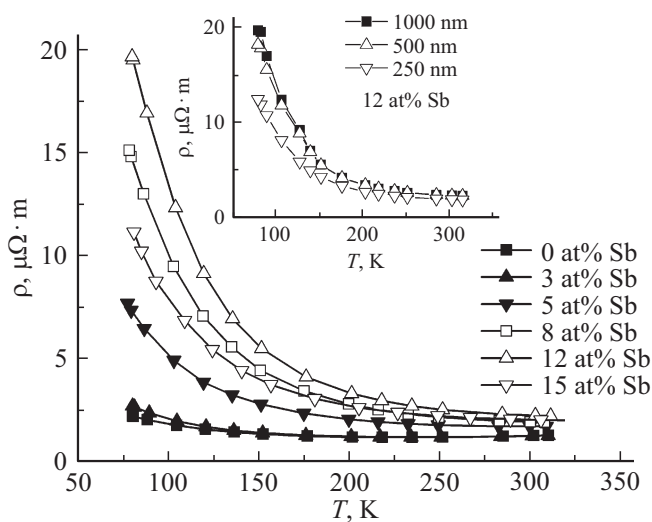


Рис. 1. Удельное сопротивление пленок толщиной 1000 нм разного состава на слюде. На вставке — удельное сопротивление пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин.

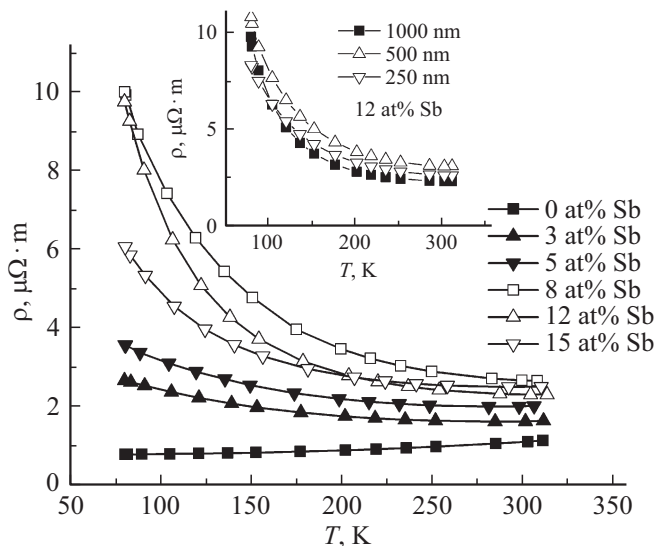


Рис. 2. Удельное сопротивление пленок толщиной 1000 нм разного состава на полиимиде. На вставке — удельное сопротивление пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин.

слюде наблюдается в основном две согласованные азимутальные ориентации направления осей C_1 и C_2 в плоскости пленки. В пленках на полиимиде направление кристаллографических осей C_1 и C_2 соседних блоков произвольное, а также увеличенная до 10° разориентация оси C_3 относительно нормали к плоскости пленки.

Определение размера кристаллитов проводилось с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности пленки после химического травления [5,6]. Размеры кристаллитов составляли 5–10 мкм для пленок на слюде и 1–2 мкм на полиимиде. Размеры кристаллитов уменьшаются при уменьшении толщины

пленки, а также при увеличении содержания сурьмы в сплаве, однако они остаются больше толщины пленки.

Результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления на примере пленок толщиной 1000 нм разного состава представлены на рис. 1, 2. Для пленок сплавов висмут–сурьма наблюдается монотонное увеличение сопротивления во всем диапазоне исследованных температур. Увеличение содержания сурьмы в сплаве приводит к увеличению сопротивления пленок при температуре 77 К, что согласуется с изменением сопротивления монокристаллов при росте концентрации сурьмы.

Максимальное удельное сопротивление при 77 К наблюдается для пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ толщиной 1000 нм (см. вставку на рис. 1). Для всех составов, за исключением $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ и $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$, удельное сопротивление увеличивается при уменьшении толщины пленки. Для пленок $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ и $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ не выявлено однозначной зависимости удельного сопротивления и толщины пленки в диапазоне толщин 250–1000 нм. Это может быть связано с особенностями кристаллической структуры пленок, а также особенностями зонной структуры данных составов.

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок на полиимиде (рис. 2) по характеру температурных зависимостей близки пленкам на слюде, однако значение сопротивления при 77 К значительно ниже. Как показано в наших предыдущих работах, это объясняется увеличением концентрации носителей заряда в пленках на полиимиде [1–3].

Результаты исследования термоэдс представлены на рис. 3, 4. Термоэдс исследованных пленок имеет отрицательный знак, как и термоэдс монокристаллов соответствующих составов. Увеличение концентрации сурьмы в пленке сопровождается увеличением по абсолютной величине термоэдс при низкой температуре, что отражает изменение термоэдс в монокристаллах с изменением их состава. Уменьшение толщины пленки уменьшает термоэдс по абсолютному значению в низкотемпературной области, в то время как уменьшение размеров кристаллитов приводит к увеличению ее абсолютного значения. По этой причине термоэдс пленок висмута толщиной меньше 750 нм на слюде уменьшается по абсолютному значению при понижении температуры, тогда как для пленок большей толщины термоэдс увеличивается. Наибольшее значение термоэдс при 77 К наблюдается в пленках $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ толщиной 1000 нм на слюде, равное приблизительно -123 мкВ/К.

Характер изменения термоэдс пленок на подложках из полиимида несколько отличается (рис. 4). В пленках чистого висмута температурные зависимости термоэдс имеют линейный вид для пленок всех толщин. Температурные зависимости термоэдс пленок составов 3–8 at% имеют немонотонный вид и, в отличие от пленок на слюде, имеют тенденцию к уменьшению значения термоэдс в области низких температур. Для пленок составов 12–15 at% Sb характер температурных зависимостей

термоэдс близок аналогичным зависимостям пленок на слюде, однако уменьшение толщины вызывает большее снижение величины термоэдс по абсолютному значению, чем на слюде. Максимальное значение термоэдс так же, как в пленках на слюде, наблюдается в пленках $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ толщиной 1000 нм и составляет -117 мкВ/К при 77 К.

На основе результатов исследования термоэдс и удельного сопротивления были рассчитаны зависимости фактора мощности для исследованных пленок от температуры. Для пленок чистого висмута на слюде фактор мощности пленки толщиной 750 нм с наименьшим сред-

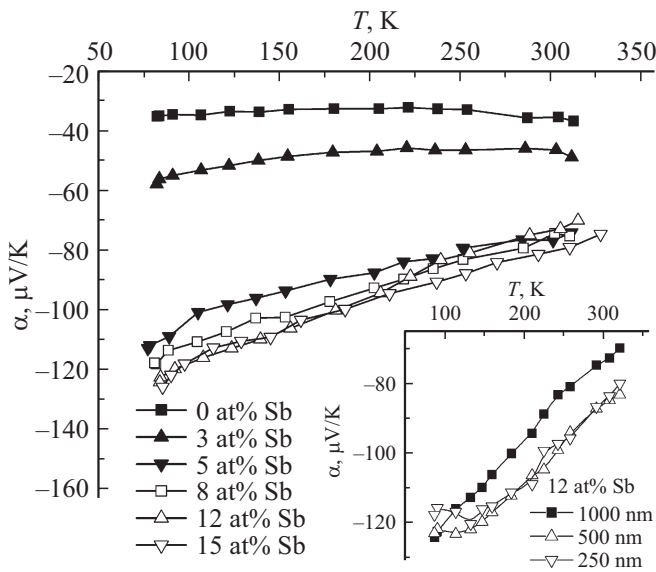


Рис. 3. Термоэдс пленок толщиной 1000 нм разного состава на слюде. На вставке — термоэдс пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин.

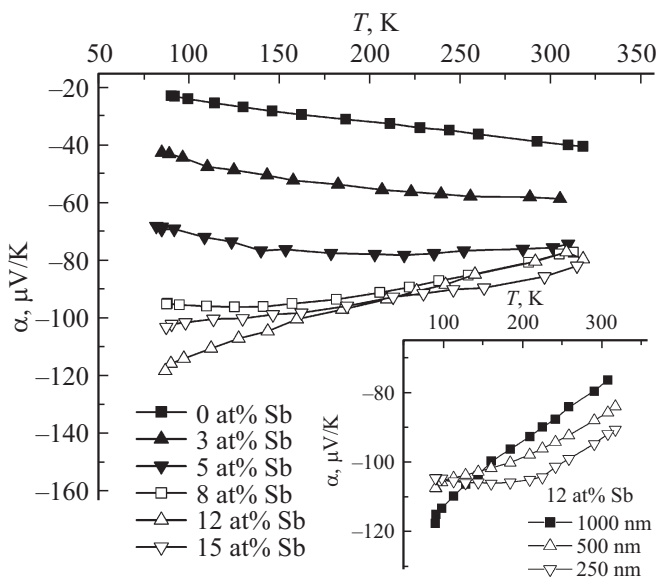


Рис. 4. Термоэдс пленок толщиной 1000 нм разного состава на полиимиде. На вставке — термоэдс пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин.

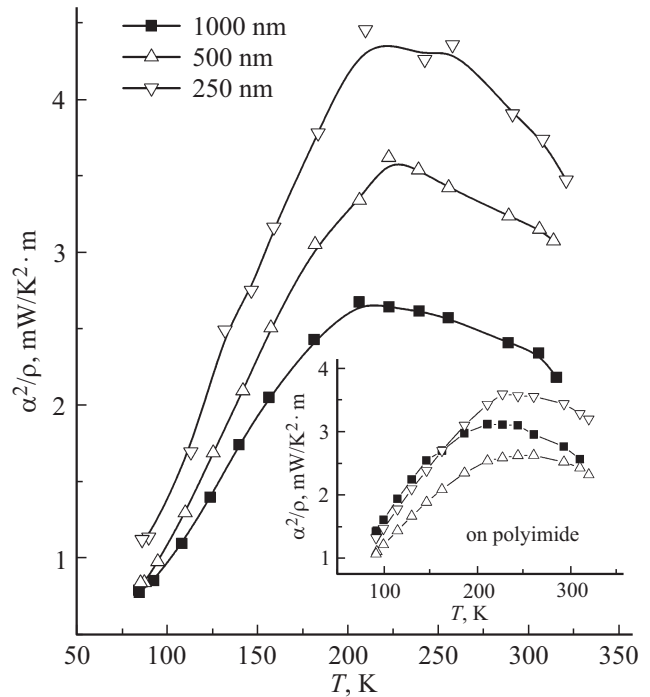


Рис. 5. Фактор мощности пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин на слюде. На вставке — фактор мощности пленок $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ разных толщин на полиимиде.

ним размером кристаллитов имеет наибольшее значение среди исследованных пленок висмута ($1.8 \text{ мВт/К}^2 \cdot \text{м}$).

Наибольшее значение фактора мощности среди исследованных пленок достигается в пленках $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ (рис. 5). Так как удельное сопротивление данного состава несколько уменьшается с уменьшением толщины, а термоэдс наоборот возрастает, максимальное значение фактора мощности наблюдается на пленке наименьшей толщины данного состава. Пленка $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ толщиной 250 нм обладает наибольшим фактором мощности равным $4.5 \text{ мВт/К}^2 \cdot \text{м}$ при температуре 210 К для пленки на слюде и $3.6 \text{ мВт/К}^2 \cdot \text{м}$ при температуре 230 К — на полиимиде.

4. Заключение

Методом, исключаяющим возникновение деформации в системе пленка–подложка, были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс тонких пленок системы висмут сурьма с содержанием сурьмы до 15 ат%. Обнаружено, что максимальное значение термоэдс и фактора мощности соответствует пленкам $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$. Обнаружено, что уменьшение размеров кристаллитов заметно увеличивает термоэдс тонких пленок, в то время как уменьшение толщины приводит к обратному эффекту, особенно в области низких температур. Влияние деформации пленки вследствие различия температурного расширения материалов пленки и подложки приводит к различному характе-

ру температурных зависимостей термоэдс в пленках висмут–сурьма на подложках из слюды и полиимида. В целях дальнейшего увеличения термоэдс тонких пленок можно рекомендовать уменьшение размеров кристаллитов блочных образцов с сохранением кристаллической текстуры и толщины пленки на подложках с КТР, меньшим или равным КТР материала пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (в рамках государственного задания, проект № 3.4856.2017/8.9) и РФФИ (грант № 18-32-00242).

Список литературы

- [1] В.А. Комаров. В сб.: *Термоэлектрики и их применения. Докл. VIII Межгос. семинара* (ноябрь 2002 г.). (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2002) с. 237.
- [2] В.А. Комаров, А.В. Суслов, М.В. Суслов. *ФТП*, **51** (6), 736 (2017).
- [3] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, А.В. Суслов, М.В. Суслов. *Письма ЖТФ*, **44** (11), 71 (2018).
- [4] E.V. Demidov, V.M. Grabov, V.A. Komarov, A.V. Suslov, M.V. Suslov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **857** (2017).
- [5] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **50** (7), 1312 (2008).
- [6] Е.В. Демидов, В.А. Комаров, А.Н. Крушельницкий, А.В. Суслов. *ФТП*, **51** (7), 877 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric power of the thin films of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) on the mica and polyimide substrates in the temperature range of 77–300 K

M.V. Suslov¹, V.M. Grabov¹, V.A. Komarov¹, E.V. Demidov¹, S.V. Senkevich², A.V. Suslov¹

¹ Herzen State Pedagogical University, 191186 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract This report presents the results of the study of thermoelectric power of the thin block films of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) with the thickness of 100–1000 nm on the mica and polyimide substrates in the temperature range 77–300 K. The applied technique for measuring thermoelectric power allows to prevent the additional film deformation due to the difference in the thermal expansion of the sample in question and measurement cell. The structure, temperature dependences of the thermopower and the resistivity of thin films were analyzed, and the power factor was estimated. A difference was found in the nature of the temperature dependences of the thermopower and the specific resistance of films on mica and polyimide substrates. This difference is explained by the change of the band structure parameters under the influence of film deformation due to the difference in the thermal expansion of the film and substrate.