Термоэлектрические свойства пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на гибкой подложке

© Ю.В. Гранаткина¹, З.М. Дашевский²

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119334 Москва, Россия ² ООО "РусТек", 109383 Москва, Россия E-mail: granat@imet.ac.ru

Поступила в Редакцию 18 августа 2021 г. В окончательной редакции 25 августа 2021 г. Принята к публикации 25 августа 2021 г.

Соединения на основе Bi_2Te_3 являются отличными кандидатами для низкотемпературного термоэлектрического применения. В работе разработана технология изготовления пленок *p*- $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью на тонкой гибкой полиимидной подложке. Изготовление пленок осуществляли методом дискретного испарения. Проведено систематическое исследование транспортных характеристик (коэффициент Холла, коэффициент Зеебека, электропроводность) в диапазоне температур 80–400 К. Измеренная температуропроводность вдоль пленки и рассчитанная теплопроводность позволили оценить термоэлектрическую эффективность для пленок *p*- $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, достигающую $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Ключевые слова: *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ пленка, тонкая гибкая подложка, термоэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2022.01.51803.05

1. Введение

В последнее время проблема создания микроэлектронных преобразователей мощностью в несколько микроватт при относительно высоком напряжении для работы небольших электрических устройств и систем стала очень актуальной [1,2]. Пленочный термоэлектрический генератор (ПТЭГ) может быть идеальным источником питания для таких целей. Он может непосредственно производить небольшую электрическую энергию из тепловой энергии. Выходная мощность таких микроприборов находится в диапазоне от 100 нВт до 10 мВт, что является типичным диапазоном мощности, генерируемой с поверхности человеческого тела [3–6]. Для получения ПТЭГ с приемлемыми характеристиками необходимы пленочные материалы с высокими термоэлектрическими характеристиками [7].

Эффективность преобразования тепла в электричество определяется термоэлектрической эффективностью *Z*:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa},\tag{1}$$

где S — коэффициент Зеебека, σ и κ — электропроводность и теплопроводность соответственно.

В настоящее время Bi₂Te₃ и его сплавы представляют собой наиболее эффективные материалы для области комнатных температур [8,9]. Висмут, сурьма и теллур являются одними из самых тяжелых элементов Периодической системы, и химические связи между ними не особенно жесткие. Следовательно, элементарные ячейки велики, зоны Бриллюэна и волновые векторы фононов малы. Это приводит к естественно низкой собственной теплопроводности решетки даже в иде-

альных кристаллах, где она ограничена только ангармоническими фонон-фононными взаимодействиями [10]. Твердый раствор $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, легированный до уровня 0.5% по массе избытка теллура, имеет максимальное значение $ZT \approx 0.9$ для объемных образцов [8]. Избыток теллура используется для компенсации акцепторного эффекта сурьмы, возникающего в результате смещения стехиометрии [8].

Пленки на основе Bi₂Te₃ изготавливались методами совместного испарения, молекулярно-лучевой эпитаксии, магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения [11–15]. Структурные и микроструктурные свойства тонких пленок на различных типах подложек хорошо известны в литературе [16–20]. Однако высокого значения Z для пленок на основе Bi₂Te₃, такого как для объемных кристаллов ($Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) [21–24], не было достигнуто.

В этой работе мы используем метод дискретного испарения, который был разработан З.М. Дашевским для получения пленок многокомпонентных твердых растворов [25]. В качестве подложки использовалась тонкая полиимидная пленка, толщиной ~ 10 мкм. Преимущества полиимидного материала в качестве подложки заключаются в его низкой теплопроводности (~ 0.3 Вт/мК), прочности до температуры нагрева подложки $T \approx 700$ К и гибкости, что особенно важно при разработке компактных пленочных термоэлектрических микрогенераторов [25].

2. Экспериментальная часть

Синтез материалов на основе $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ проводили прямым плавлением компонентов в течение 10 ч при



Рис. 1. Кристаллическая структура $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (*a*) и рентгенограммы пленок $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ на полиимидной подложке (*b*).

1073 К в герметичной кварцевой ампуле, вакуумированной до остаточного давления 10^{-5} Торр. Затем ампулу вынимали из печи и охлаждали в воде. Для синтеза были использованы компоненты высокой чистоты. Полученые слитки измельчали в мелкодисперсные порошки в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Получение пленок Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ с более высокой концентрацией дырок проводили с использованием сверхстехиометрического Pb (0.5–1.0% по массе) за счет акцепторного эффекта Pb в соединениях на основе Bi₂Te₃ [8]. Более низкая концентрация дырок в Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ была получена при введении сверх-стехиометрического Te (0.5–1% по массе), что связано с эффектом компенсации вакансий металлов [8].

Пленки Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ *р*-типа проводимости осаждались с использованием метода дискретного испарения [14,25]. Температура подложки составляла $T_s = 523$ K, скорость испарения $V_p \sim 0.1$ мкм/мин. После процесса испарения все пленки отжигали в той же испарительной камере при $T_o = 623$ K в течение 0.5 ч в атмосфере аргона при давлении P = 0.9 атм.

Структурный анализ пленок выполнен на рентгеновском дифрактометре STOE STADI Р (фирма STOE & Cie GmbH, Германия) по модифицированной схеме геометрии Гинье с использованием режима пропускания (Си $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge-монохроматор (111) типа Johann; $2\theta/\omega$ -сканирование, угловой интервал $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$). Первоначальная обработка экспериментальных результатов проводилась с использованием программных пакетов PowderCell. Вторичные эмиссионные электронные изображения были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (HRSEM).

Для исследования транспортных параметров тонких пленок (коэффициента Зеебека S, электропроводности σ , коэффициента Холла $R_{\rm H}$ и коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена Q) в широком диапазоне температур 80–400 К была использована уникальная измерительная установка [26]. Измерение эффекта Холла и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена проводили в постоянных магнитных полях до 2 Тл. Точность измерения температуры составляла 0.1–0.2 К, а магнитного поля — ±3%. Погрешность измерений коэффициента Зеебека и электропроводности составила 6%. Эффект Холла был измерен с точностью 8%, а поперечный эффект Нернста-Эттингсгаузена — с точностью 10%.

Исследование температуропроводности в пленках *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на полиимидной подложке выполнено оптическим методом, который подробно описан в [27]. Погрешность измерений температуропроводности α составила ~ 8%. Общую теплопроводность рассчитывали по формуле

$$\kappa = \alpha \rho c_p, \tag{2}$$

где ρ — плотность монокристалла, а c_p оценивали по закону Дюлонга-Пти.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Структурные свойства

Ві₂Те₃ и Sb₂Te₃ образуют непрерывный ряд твердых растворов [8]. Структура Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ состоит из пяти слоев, которые перпендикулярны оси z в гексагональной решетке, как показано на рис. 1, a.

Качество исследуемых образцов после синтеза и после напыления пленки проверяли методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 1, b показаны рентгенограммы для пленок на основе Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на аморфной тонкой полиимидной подложке. Резкие и многочисленные дифракционные пики указывают на поликристаллическую природу исследуемых образцов. Пики (006) и



Рис. 2. Изображения во вторичных электронах поверхности пленки Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на полиимидной подложке.

(0015) являются наиболее интенсивными, аналогичная картина наблюдалась для пленок $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, приготовленных методом магнетронного распыления [14]. Это свидетельствует о высоком качестве текстуры образца [001], т.е. все исследуемые пленки были ориентированы вдоль плоскости подложки в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси *c* решетки $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Дифрактограмма пленок соответствует структурному типу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ и не содержит посторонних пиков, что указывает на однофазную природу полученных образцов из-за небольшого количества легирующих примесей, используемых в работе.

На рис. 2 показаны эмиссионные изображения во вторичных электронах поверхности пленки $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Как видно из рис. 2, *a*, для исследуемой пленки наблюдается отсутствие пор. Поверхность кристаллитов хорошо видна на изображении с большим увеличением на рис. 2, *b*. На изображении видно образование пластинчатых зерен, характерных для слоистых структур исследуемого твердого раствора. Средний размер зерен для пленки на аморфной подложке составляет ~ 700 нм, при этом размер самых крупных зерен достигает ~ 3 мкм.

3.2. Транспортные свойства

На рис. З представлены зависимости коэффициента Холла $R_{\rm H}$ (*a*), коэффициента Зеебека *S* (*b*), электропроводности σ (*c*) и коэффициента поперечного эффекта Нернста—Эттинсгаузена *Q* (*d*) от температуры в диапазоне 80–400 К для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, легированных дополнительно теллуром (донор) или свинцом (акцептор), толщиной (3 ± 0.5) мкм, на полиимидной подложке.

Для всех пленок коэффициент Холла *R*_H оказался положительным во всем исследуемом диапазоне температур. Для образцов стехиометрического состава характерна практически не зависящая от температуры величина $R_{\rm H}$. Для образцов, легированных теллуром (донор в данном случае), коэффициент Холла несколько снижается с ростом температуры.

На рис. 3, *b* представлен коэффициент Зеебека *S* для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ в зависимости от температуры. Коэффициент Зеебека для всех пленок имеет положительные значения в заданном диапазоне температур, что характерно для полупроводников с дырочным типом проводимости. Абсолютное значение коэффициента Зеебека для Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ с концентрацией Pb больше стехиометрической растет в исследуемом диапазоне температур. Эффект неосновных носителей в этих пленках. Коэффициент Зеебека стехиометрической пленки *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ и пленки с концентрацией Te больше стехиометрической достигает максимума с ростом температуры, а затем начинает уменьшаться из-за влияния неосновных носителей.

Электропроводность пленок p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ уменьшается с ростом температуры, как в металлических материалах (рис. 3, c).

На рис. 3, d показана температурная зависимость коэффициента поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена Q в диапазоне температур 80—400 К для пленок p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃.

3.3. Термоэлектрические свойства

В таблице представлены измеренные термоэлектрические характеристики (коэффициент Зеебека *S*, электропроводность σ и теплопроводность κ) при T = 300 К для трех пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ толщиной (3 ± 0.5) мкм на полиимидной подложке. Термоэлектрические параметры объемных кристаллов *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ из [23,24] также показаны в таблице. Рассчитанная термоэлектрическая эффективность *Z* для образца пленки с составом *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ + 0.5% Те достигает значения



Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Холла $R_{\rm H}$ (*a*), коэффициента Зеебека *S* (*b*), электропроводности σ (*c*) и коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттинсгаузена *Q* (*d*) для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ различного состава.



Рис. 4. Температурные зависимости фактора мощности PF $(S^2\sigma)$ для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ различного состава (*a*) и сравнение фактора мощности PF для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ с данными работ [14,20,28,29] (*b*).

Состав	Тип образца	<i>S</i> , мкВ/К	σ , $\mathrm{Om}^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$	<i>к</i> , Вт/м · К	$\frac{Z \cdot 10^3}{\mathrm{K}^{-1}},$	Ссылка
$\begin{array}{l} Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te+1.0\%\ Te\\ Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te+0.5\%\ Te\\ Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te+0.5\%\ Pb\\ Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te\\ Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te\\ Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te\\ \end{array}$	film film film bulk bulk	310 270 170 200 205	230 420 775 1150 1020	9.3 10.0 11.7 15.5 14.5	2.4 3.0 1.9 3.0 2.9	[23] [24]

Термоэлектрические свойства пленок на полиимидной подложке и объемных кристаллов p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ при T = 300 K

 $Z \approx 3.0 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{K}^{-1}$ при $T = 300 \,\mathrm{K}$, что практически равно значению Z для объемных образцов p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃.

На рис. 4 показан коэффициент мощности PF ($S^2\sigma$) для пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃. Образцы с концентрацией Te больше стехиометрической имеют высокие значения фактора мощности, до 30 мкВт/см·K², благодаря оптимальному положению уровня Ферми (близкому к вершине валентной зоны [7]). Среднее значение фактора мощности в интервале температур 200–400 K для пленки *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ + 0.5% Te составляет ~ 25 мкВт/см·K².

4. Заключение

Пленки на основе $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ *р*-типа проводимости с оптимальной концентрацией носителей заряда были получены методом дискретного испарения. Технологические параметры изготовления пленок *p*- $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ на тонкой гибкой (полиимидной) подложке были оптимизированы.

Проведено систематическое исследование транспортных свойств пленок p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ различного состава — измерены коэффициент Холла $R_{\rm H}$, коэффициент Зеебека S, электропроводность σ , коэффициент поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена Q в диапазоне температур 80–400 К.

Коэффициент мощности PF $(S^2\sigma)$ для пленки *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, дополнительно легированной 0.5% по массе Te, имеет значения ~ 30 мкBт/см · K² при *T* = 300 K.

Измерена температуропроводность вдоль пленки p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, что позволило оценить термоэлектрическую эффективность Z. Полученное значение $Z \approx 3.0 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹ при T = 300 K для пленки Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ + 0.5% Те является одним из максимальных значений Z для пленок p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на аморфной подложке.

Значительное повышение термоэлектрических характеристик пленок *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ на тонкой гибкой подложке открывает новые возможности для разработки пленочных термоэлектрических преобразователей [30].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- A.P. Goncalves, C. Godart. In: New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment, ed. by V. Zlatic, A. Hewson (Springer, N.Y., 2013) p. 1.
- [2] D.M. Rowe. *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [3] K. Tappura, K. Jaakkola. Proceedings, 2, 779 (2018).
- [4] Krisina T. Settaluri, Hsinyi Lo, Rajeev J. Ram. J. Electron. Mater., 41, 984 (2012).
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. Nature, 413, 597 (2001).
- [6] P. Fan, Z. Zheng, Z. Cai, T. Chen, R. Lin. Appl. Phys. Lett., 102, 033904 (2013).
- [7] Z. Dashevsky, S. Skipidarov. In: Novel Thermoelectric materials and Device Design Concepts, ed. by M. Nikitin, S. Skipidarov (Springer, N. Y., 2019) p. 3.
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃ (М., Наука, 1972).
- [9] J. Herremans, B. Wiendliocha. In: Aspect of Thermoelectricity, ed. by C. Uher (CRS Press, Boca Raton, 2016) p. 39.
- [10] O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel. J. Appl. Phys., 101, 113707 (2007).
- [11] L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo, F. Völklein, J.H. Correia. Thin Sol. Films, 518, 2816 (2010).
- [12] X. Duansides, Y. Jiang. Appl. Surf. Sci., 256, 7365 (2010).
- [13] L.W. da Silva, M. Kaviany, C. Uher. J. Appl. Phys., 97, 114903 (2005).
- [14] M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, H. Tsukamoto. Sensors Actuators A Phys., 138, 329 (2007).
- [15] G. Wang, L. Endicott, C. Uher. Sci. Adv. Mater., 3, 73 (2011).
- [16] E. Symeou, M. Pervolaraki, C.N. Mihailescu, G.I. Athanasopoulos, C. Papageorgiou, T. Kyratsi, J. Giapintzakis. Appl. Surf. Sci., 336, 138 (2015).
- [17] P. Fan, Z.-H. Zheng, Z.-K. Cai, T.-B Chen, P.-J. Liu, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, G.-X. Liang, J.-T. Luo. Appl. Phys. Lett., 102, 033904 (2013).
- [18] D. Bourgault, C.G. Garampon, N. Caillault, L. Carbone, J.A. Aymami. Thin Sol. Films, 516, 8579 (2008).
- [19] H. Obara, S. Higomo, M. Ohta, A. Yamoroto, K. Ueno, T. Iida. Jpn. J. Appl. Phys., 48, 085506 (2009).
- [20] H. Zou, D.M. Rowe, S.G.K. Williams. Thin Sol. Films, 408, 270 (2002).
- [21] H.-J. Wu, W.-T. Yen. Acta Mater., 157, 33 (2018).
- [22] R. Deng, X. Su,, S. Hao, S. Zheng, M. Zhang, H. Xie, W. Liu, Y. Yan, V. Wolverton, C. Uher, M.G. Kanatzidis, X. Tang. Energy Environ. Sci., 6, 1520 (2018).
- [23] Z.M. Dashevsky, P.P. Konstantinov, S.Ya. Skipidarov. Semiconductors, 53, 861 (2019).

- [24] L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Ju.V. Granatkina, V.B. Sokolov, S.Ja. Skipidarov, N.I. Duvankov. Inorg. Mater., 44, 687 (2008).
- [25] Б.М. Гольцман. З.М. Дашевский. В.М. Кайданов. Пленочные термоэлементы: физика и применение (М., Наука, 1985).
- [26] B. Dzundza, L. Nykyruy, T. Parashchuk, E. Ivakin, Y. Yavorsky, L. Chernyak, Z. Dashevsky. Physica B, 588, 412178 (2020).
- [27] E.V. Ivakin, I.G. Kisialiou, L.I. Nykyruy, Y.S. Yavorskyy. Semiconductors, 52, 1691 (2018).
- [28] H. Shang, C. Dun, Y. Deng, T. Li, Z. Gao, L. Xiao, H. Gu, D.J. Singh, Z. Ren, F. Ding. J. Mater. Chem. A, 8, 4552 (2020).
- [29] H. Bottner, J. Nunus, A. Gavrikov, G. Kühner, M. Jägle, C. Künzel, D. Eberhard, G. Plescher, A. Schubert, K.-H. Schlereth. J. Microelectromech. Syst., 13 (3), 414 (2004).
- [30] M. Maksymuk, T. Parashchuk, B. Dzundza, L. Nykyruy, L. Chernyak, Z. Dashevsky. J. Mater. Today Energy, 21, 100753 (2021).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ films on flexible substrate

Yu.V. Granatkina¹, Z.M. Dashevsky²

 ¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russia
² OOO RusTec,
109383 Moscow, Russia

Abstract Bi₂Te₃-based compounds are excellent candidates for the low-temperature thermoelectric application. In the present work, a technology for fabrication of p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ films with high thermoelectric efficiency on a thin flexible polyimide substrate has been developed. The preparation of films was carried out by a flash evaporation method. A systematic study of the transport properties (Hall coefficient, Seebeck coefficient, electrical conductivity, transverse Nernst coefficient) over the entire temperature range of 80-400 K for p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ films has been performed. The power factor (PF) for the Bi0.5Sb1.5Te3 (doped with 0.5 wt% Te) film reached the value of $\sim 30 \,\mu W/cm \cdot K^2$, which is among the highest values of the PF reported in the literature to date for a film on a flexible polyimide (amorphous) substrate. The measured thermal diffusivity along the film allowed us to accurately estimate the figure of merit Z for p-Bi0.5Sb1.5Te3 films considering the anisotropic effect of Bi2Te3-based materials. A significant enhancement of Z up to $\sim 3.0 \cdot 10^{-3}$ K has been obtained for these films, which is state-of-the-art even compared to bulk materials. This research can provide insight into the fabrication of *p*-type branch of the film thermoelectric modules (FTEM), which could be a candidate for application in micro-scale thermoelectric generators.