

Осаждение тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 методом импульсной лазерной абляции

© И.С. Вирт⁺, Т.П. Шкумбатьок⁺, И.В. Курило[†], И.О. Рудый[†], И.Е. Лопатинский[†],
Л.Ф. Линник[#], В.В. Тетёркин^{#¶}, А.Г. Федоров^{*}

⁺ Дрогобычский государственный педагогический университет им. И. Франко,
82100 Дрогобыч, Украина

^{*} Institute of Physics, University of Rzeszow,
35-959 Rzeszow, Poland

[†] Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

[#] Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

^{*} Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина

(Получена 26 января 2009 г. Принята к печати 20 ноября 2009 г.)

Методом импульсной лазерной абляции получены пленки Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Пленки осаждались в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) на подогретые до температуры 453–523 К монокристаллические подложки Al_2O_3 (0001), BaF_2 (111) и свежие сколы KCl или NaCl (001). Толщина пленок составляла 10–1500 нм. Структура объемного материала мишеней и пленок исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии и дифракции электронов высоких энергий на просвет соответственно. Электрические свойства пленок измерялись в температурном интервале 77–300 К. Показано, что пленки обладают полупроводниковыми свойствами. На температурных зависимостях удельного сопротивления наблюдается несколько активационных участков, энергии которых зависят от толщины пленки и размеров кристаллитов.

1. Введение

Полупроводниковые соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 нашли широкое применение в термоэлектрических приборах благодаря высоким значениям термоэлектрической эффективности $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α — коэффициент термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность) при температурах, близких к комнатной. В твердых растворах $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ получены наиболее высокие значения Z [1–3], что обусловлено снижением их теплопроводности по сравнению с бинарными соединениями при сохранении высокой электропроводности. В современных твердотельных термоэлектрических преобразователях энергии используются преимущественно объемные материалы. Интерес к тонким и сверхтонким пленкам указанных полупроводников обусловлен перспективами создания миниатюрных устройств с более высокими функциональными возможностями [4–8]. Как показывают исследования [4], устройства на основе тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 позволяют достичь существенного охлаждения до 32 К и прокачивания теплового потока до 700 Вт/см^2 . Локальное охлаждение или нагревание происходит приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в устройствах, созданных на основе объемных материалов.

Получение тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 традиционным методом термического испарения в вакууме наталкивается на трудности, связанные с высоким парциальным давлением паров халькогена. Из-за потери

легколетучего компонента вследствие реиспарения атомов халькогена с поверхности растущей пленки при относительно высоких температурах ($T \geq 300^\circ\text{C}$) пленки имеют худшие электрические параметры по сравнению с монокристаллами. При более низких температурах роста пленки имеют, как правило, поликристаллическую структуру. Качественные пленки микрометровой толщины удается получить относительно простым методом молекулярной эпитаксии („горячая стенка“) [9]. Для получения пленок нанометровой толщины, а также короткопериодных сверхрешеток на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 используются более дорогостоящие методы молекулярно-лучевой и МОС-гидридной (металлорганической газофазной) эпитаксии [4,10].

Метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) выгодно отличается от термических методов непрерывного осаждения тонких пленок полупроводников. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов позволяет понизить температуру эпитаксиального роста, а высокая скорость образования зародышей позволяет осаждавать чрезвычайно тонкие сплошные пленки (единицы нанометров). Кроме того, поскольку за один импульс испаряется незначительная масса вещества мишени, можно достаточно точно контролировать толщину пленки количеством лазерных импульсов. Таким образом, контроль толщины может быть сведен до уровня субмонослоев [11]. В ряде случаев качество полученных методом лазерной абляции пленок сопоставимо с качеством пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [12].

¶ E-mail: teterkin@isp.kiev.ua

Следует также заметить, что соединения Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 кристаллизуются с большим отклонением от стехиометрии, поэтому во многих работах был использован метод мгновенного испарения (flash evaporation), в результате которого выращенные пленки имели состав, близкий к составу исходного материала [5]. Вопрос о конгруэнтности в условиях лазерной абляции материалов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 мало исследован.

Цель настоящей работы заключается в получении тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 методом импульсной лазерной абляции, исследовании их структуры и влияния условий осаждения на электрические свойства этих материалов.

2. Эксперимент

Для приготовления Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 использовались элементы Bi, Te и Sb полупроводниковой чистоты 5N (99.999%), которые в стехиометрическом соотношении были помещены в вакуумированные кварцевые контейнеры для проведения реакций синтеза. Испарение мишеней осуществлялось Nd:YAG³⁺-лазером с параметрами: длина волны излучения $\lambda \approx 1.064$ мкм, максимальная энергия в импульсе $E_{\text{max}} \approx 0.4$ Дж, плотность мощности $4 \cdot 10^8$ Вт/см², длительность импульса $\Delta t \approx 10$ нс, частота следования импульсов $f \approx 1$ Гц. Материал мишеней осаждали в вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. на подогретые до 453–523 К монокристаллические подложки Al_2O_3 (0001), BaF_2 (111) и свежие сколы KCl или NaCl (001). Скорость осаждения и толщину пленок определяли с помощью индикатора толщины, установленного в рабочей камере. Полученные значения сопоставлялись с количеством импульсов лазера для экспрессного контроля толщины пленок в процессе их осаждения. Толщина выращенных пленок изменялась в пределах 10–1500 нм.

Структура и гомогенность синтезированного материала мишеней исследовались методом рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр ДРОН-30, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, θ – 2θ -сканирование). Структурное качество пленок исследовалось методами рентгеновской дифрактометрии (РД), а также дифракции электронов высоких энергий на просвет (ДЭВЭ) с использованием электронографа ЭК-100А в интервале ускоряющих напряжений 60–80 кВ. Морфологические исследования поверхности выращенных пленок и рентгеноспектральный анализ элементного состава проводили с помощью растрового микроскопа-микроанализатора РЭМ-106И, а также растрового микроскопа Jeol JSM-T220А.

Температурные зависимости удельного сопротивления в интервале $T = 80$ – 300 К измеряли на пленках, осажденных на сапфировых подложках с предварительно нанесенными Au-контактами. Для непосредственного измерения удельного сопротивления пленок в процессе осаждения (*in situ*) применяли цифровой универсальный

электроизмерительный прибор, связанный через интерфейс с компьютером.

3. Результаты и обсуждение

С использованием полученных рентгеновских дифрактограмм были рассчитаны значения межплоскостных расстояний d_{hkl} в использованных мишенях Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (табл. 1). Получено хорошее согласие экспериментальных данных d_{hkl} с табличными величинами [13]. Установлено, что синтезированные массивные материалы имеют гексагональную структуру, при этом параметры гексагональной элементарной ячейки составляют: $a = 4.3837$ Å, $c = 30.496$ Å для Bi_2Te_3 и $a = 4.2616$ Å, $c = 30.456$ Å для Sb_2Te_3 . Соответствующие параметры в отожженных порошках теллурида висмута равны 4.384 и 30.487 Å [2].

Типичная рентгеновская дифрактограмма пленки Bi_2Te_3 показана на рис. 1. Из дифрактограммы следует, что пленка имеет структуру поликристалла с параметрами решетки $a = 4.385$ Å, $c = 30.480$ Å. Некоторое уменьшение параметра c пленки по сравнению с параметром материала и литературными данными может быть связано с нарушениями стехиометрии пленок теллурида висмута [14]. Средний размер зерен, формирующих пленку Bi_2Te_3 толщиной 10^3 нм, рассчитанной по ширине дифракционных пиков, составлял ~ 50 нм. Рассчитанные по дифрактограммам экспериментальные значения d_{hkl} пленок толщиной 10^3 нм, полученных при температуре подложки $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$ на подложке BaF_2 (111), сравнивались со стандартными значениями (табл. 1).

Методом ДЭВЭ исследована структура пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , осажденных на свежие сколы — подложки щелочно-галогидных кристаллов KCl при $T_{\text{sub}} = 180^\circ\text{C}$. Толщина пленок составляла ~ 40 нм. Проведена расшифровка электронограмм (рис. 2) и рассчитаны межплоскостные расстояния d_{hkl} (табл. 1). Видно хорошее

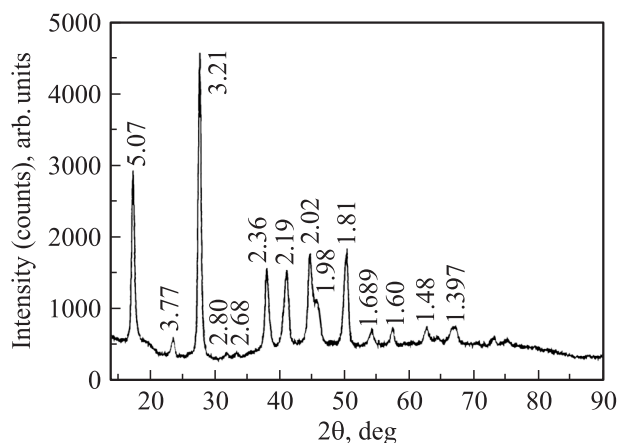


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма пленки Bi_2Te_3 толщиной 1000 нм, полученной методом ИЛА при $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$. Указаны межплоскостные расстояния в Å.

Таблица 1. Табличные и экспериментальные значения d_{hkl} массивных кристаллов и пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3

Табличные величины (ASTM)		Экспериментальные значения d_{hkl} , Å					
d_{hkl} , Å		Метод РД (массивные кристаллы)			Метод ДР (пленки)	Метод электронографии (пленки)	
Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	hkl	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3
5.0827	5.0760	006	5.0826	5.0760	5.07	—	—
3.7673	3.6630	011	3.7673	3.6638	—	—	—
3.2230	3.1564	015	3.2230	3.1564	3.21	—	3.195
2.690	2.5498	018	2.6899	2.6498	2.68	—	—
2.3775	2.3490	0110	2.3775	2.3490	2.36	—	—
2.2389	2.2147	0111	2.2389	2.2147	—	—	—
2.1919	2.1308	110	2.1918	2.1308	2.19	2.185	2.207
2.0331	2.0304	0015	2.0330	2.0304	2.037	—	—
1.9956	1.9779	0113	1.9956	1.9779	1.98	—	—
1.8125	1.7660	025	1.8124	1.7660	1.81	1.883	1.776
1.6942	1.6920	0018	1.6942	1.6920	1.689	1.701	—
1.6115	1.578	0210	1.6115	1.5782	1.60	—	1.559
1.4906	—	1115	1.4905	—	1.48	1.490	—
—	1.470	1019	—	1.4699	—	—	—
1.4522	1.450	0021	1.4521	1.4502	—	—	—
1.4149	1.408	0120	1.4149	1.4076	—	—	—
1.3968	1.3597	125	1.3967	1.3597	1.397	1.396	1.381
1.3405	1.3249	1118	1.3404	1.3250	—	—	—
1.2984	—	1210	1.2983	—	—	—	—
1.2655	1.2303	030	—	1.2302	—	—	1.253
1.1888	1.1742	0220	—	1.1745	—	1.185	—
—	1.1563	1025	—	1.1568	—	—	—
1.1207	—	0.126	—	—	—	—	—

Таблица 2. Соотношение элементов Те/Ви на поверхности пленки

Пленка Bi_2Te_3	Соотношение элементов Те/Ви (эксперимент)	Соотношение элементов Те/Ви при стехиометрии
Основная часть поверхности пленки	2.223	1.69
Округлые образования	1.018	1.69

согласие с табличными и экспериментальными данными для объемных материалов. На электронограмме (рис. 2, *a*) видна упорядоченная кристаллическая структура (текстурированный поликристалл) пленки Bi_2Te_3 . Пленка Sb_2Te_3 (рис. 2, *b*) имеет структуру поликристалла. Рефлексы от поликристалла довольно размыты, что свидетельствует о мелкодисперсности конденсата. Средний размер кристаллитов можно определять по размытию дифракционных колец, используя формулу Шеррера [15] с поправками на длину волны электронов и с учетом единой геометрической теории явления дифракции от кристаллической решетки,

$$L = (0.9\lambda / B \cos \theta_B), \quad (1)$$

где L — средний размер кристаллита в нм, λ — длина волны электронов в нм, B — полуширина размытия в радианах, θ_B — угол дифракции. Установлено, что средний размер кристаллитов, формирующих пленку Bi_2Te_3 на

подложке КСl, составлял 10–15 нм, а для пленки Sb_2Te_3 эта величина равнялась 5–7 нм. По нашему мнению, причинами различной степени кристаллической упорядоченности конденсатов могут быть недостаточная кинетическая энергия атомов и молекул, которые достигают поверхности подложки, недостаточная для достижения состояния равновесия их латеральная подвижность, значительные различия кинетических параметров (коэффициентов термической аккомодации молекул и атомов, которые взаимодействуют с поверхностью, временем жизни на поверхности и энергией связанных состояний, и коэффициентов прилипания).

Проведены морфологические исследования поверхности и исследование элементного состава пленок при помощи РЭМ. На поверхности пленки Bi_2Te_3 (рис. 3, *a, b*) четко видны образования округлой формы размером 1–5 мкм, отличающиеся по контрасту от основной поверхности пленки. Измерение состава этих образова-

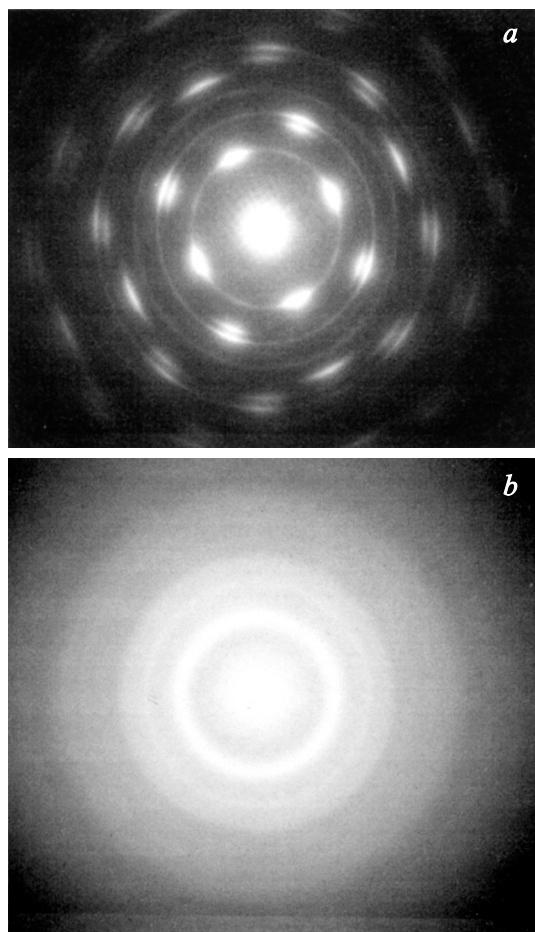


Рис. 2. Электрограммы пленок Bi_2Te_3 (a) и Sb_2Te_3 (b), полученных на подложках KCl при $T_{\text{sub}} = 200^\circ\text{C}$.

ний методом рентгеноспектрального анализа выявило в них отклонение от стехиометрии в сторону обогащения висмутом. В табл. 2 приведены результаты определения соотношений элементов на поверхности пленки Bi_2Te_3 . Следует заметить, что методу ИЛА присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование кластеров частиц при абляции мишени, которые, естественно, могут попадать на поверхность наращиваемой пленки и тем самым создавать отклонения от стехиометрии. По нашему мнению, в процессе взаимодействия лазерного излучения с мишенью могут также образовываться неоднородности состава облученных участков мишени, которые впоследствии могут приводить к неоднородностям потока частиц, покидающих мишень. Однако эти процессы требуют дополнительных исследований. В то же время известно, что метод ИЛА в отличие от методов термического испарения обеспечивает сохранение исходного состава мишени при напылении многокомпонентных веществ, например, соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [16–18].

Измерены температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок разной толщины

($10\text{--}10^3$ нм), выращенных на сапфировых подложках. Толщина пленки оценена по количеству импульсов лазера. Температура подложки в процессе осаждения составляла 200°C . Температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 4) характеризуются рядом особен-

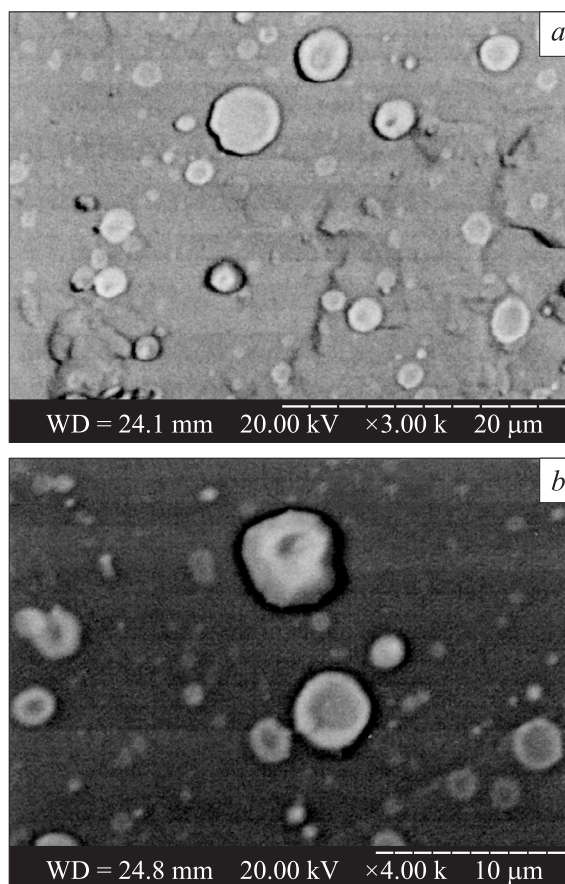


Рис. 3. Морфология поверхности пленки Bi_2Te_3 , полученной при $T_{\text{sub}} = 30$ (a) и 250°C (b).

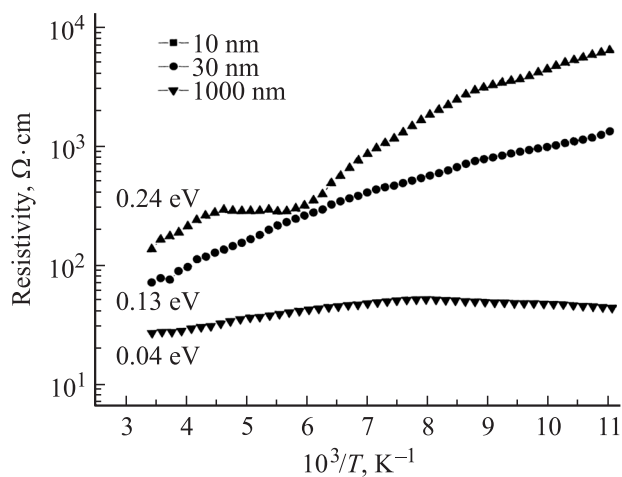


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок Bi_2Te_3 различной толщины. Указаны энергии активации высокотемпературных участков.

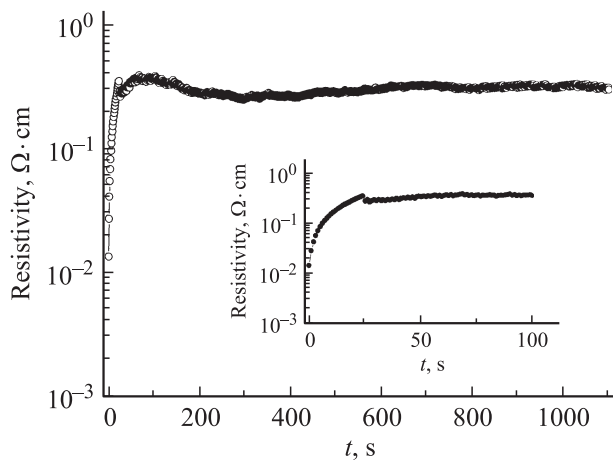


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления пленки Bi_2Te_3 от времени осаждения t . На вставке — начальный участок в увеличенном масштабе.

ностей. Во-первых, наблюдается увеличение удельного сопротивления при уменьшении толщины пленки, особенно заметное при низких температурах. Во-вторых, на зависимостях имеется несколько прямолинейных участков с разными наклонами и соответственно с разными энергиями активации. Подобные закономерности наблюдались ранее в тонких эпитаксиальных пленках полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (см., например, [19]). В частности, для наиболее тонкой пленки величина энергии активации, определенная по высокотемпературному участку, превышает 0.2 эВ , что существенно отличается от значения ширины запрещенной зоны $E_g \approx 0.13 \text{ эВ}$ (293 K) в объемных кристаллах [20]. Одной из возможных причин этого эффекта может быть наличие значительных деформаций тонкой пленки на начальных стадиях роста, поскольку параметр несоответствия гетеропары $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет $\sim 8\%$. В области примесной проводимости (при температурах ниже 150 K) наблюдались значительные изменения подвижности носителей заряда, характерные для рассеяния на дефектах решетки.

На рис. 5 изображена зависимость удельного сопротивления пленки Bi_2Te_3 от времени ее осаждения. Измерения проведены непосредственно (*in situ*) во время роста пленки. На начальных стадиях роста наблюдали достаточно резкий рост удельного сопротивления вследствие увеличения количества кристаллитов-зародышей на поверхности подложки. Следует отметить, что метод ИЛА отличается от непрерывных методов тем, что сплошное зарастание поверхности подложки происходит намного быстрее, чем, например, в условиях термического напыления тонких пленок. Через некоторое время ($\sim 25 \text{ с}$) наблюдается пик удельного сопротивления (см. вставку на рис. 5), связанный, по нашему мнению, с увеличением части металлического компонента в пленке, т.е. с нарушением стехиометрии. С увеличением толщины пленки зависимость удельного сопротивления от времени осаждения приближается к

насыщению. Рост пленки стабилизируется, и увеличение размера кристаллитов и толщины пленки происходит за счет материала, поступающего к поверхности.

4. Заключение

Фазовый анализ и исследование структуры синтезированных материалов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 показали хорошее согласие экспериментальных значений параметров решетки с их стандартными значениями.

Методом импульсной лазерной абляции, более экономичным по сравнению с методом молекулярно-лучевой эпитаксии, получены тонкие пленки Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . С помощью рентгенодифракционного и электрографического методов установлена поликристаллическая структура пленок, а также рассчитаны средние размеры кристаллитов, формирующих пленки.

Рентгеноспектральный анализ показал незначительное отклонение от стехиометрии в процессе осаждения пленок методом ИЛА, возможно, связанное с неоднородностями состава облученных участков мишени в процессе взаимодействия лазерного излучения с мишенью.

На температурных зависимостях удельного сопротивления наблюдается несколько активационных участков с энергиями активации, зависящими от толщины пленок и размеров кристаллитов, формирующих пленку.

Список литературы

- [1] A. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London, Infosearch, 1957).
- [2] Б.М. Гольдман, В.А. Куринов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [3] *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, ed. by D.M. Rowe (Taylor & Francis, 2006).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Silvola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [5] P.G. Ganesan, V. Damodara Das. *Mater. Lett.*, **60**, 2059 (2005).
- [6] R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, A. Subbarayan. *J. Cryst. Growth*, **281**, 563 (2005).
- [7] Xingkai Duan, Junyou Yang, Wei Zhong, Wei Zhu, Siqian Bao, Xi'an Fan. *Powder Technology*, **172**, 63 (2007).
- [8] L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, D.M. Rowe, J.H. Correia. *Sensors Actuators*, **130–131**, 346 (2006).
- [9] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *ЖТФ*, **78**, 63 (2008).
- [10] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry. *J. Cryst. Growth*, **170**, 817 (1997).
- [11] J.J. Dubowski. *Chemotronics*, **3** (7), 66 (1988).
- [12] С.В. Гапонов, В.М. Лускин, Н.Н. Салашенко. *Письма ЖТФ*, **5**, 516 (1979).
- [13] *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card, American Society for Testing and Materials (ASTM)*.
- [14] S. Cho, Y. Kim, A. Di Venere, G.K. Wong, J.B. Ketterson, J.R. Meyer. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1401 (1999).

- [15] B.D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978) p. 284, 366.
- [16] J.T. Cheung. *Laser-controlled Chem. Process. Surfaces Symp.* (Boston, USA, 1983) p. 301.
- [17] Ю.В. Голошихин, К.Е. Миронов, А.Я. Поляков. *Поверхность*, № 12, 12 (1991).
- [18] I.O. Rudyi, I.V. Kurilo, M.S. Frugynskyj, M. Kuzma, J. Zawislak, I.S. Virt. *Appl. Surf. Sci.*, **154–155**, 206 (2000).
- [19] И.П. Калинин, В.Б. Алесковский, А.В. Симашкевич. *Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$* (Л., Изд-во ЛГУ, 1978) с. 218.
- [20] O. Madelung. *Semiconductors — Basic Data, 2nd ed.* (Springer, 1996) p. 207.

Редактор Л.В. Шаронова

Deposition of Bi_2O_3 and Sb_2Te_3 thin films by pulsed laser ablation

I.S. Virt⁺*, T.P. Shkumbatyuk⁺, I.V. Kurilo[†],
I.O. Rudyi[†], T.Ye. Lopatynskyi[†], L.F. Linnik[#],
V.V. Tetyorkin[#], A.G. Phedorov[•]

⁺ Drogobych State Pedagogical University,
82100 Drogobych, Ukraine

^{*} Institute of Physics, University of Rzeszow,
35-959 Rzeszow, Poland

[†] National University „Lvivska Polytechnika“,
79013 Lviv, Ukraine

[#] V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

[•] Institute of Monocrystals,
National Academy of Sciences of Ukraine,
61001 Kharkov, Ukraine

Abstract Thin films Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 have been prepared on Al_2O_3 (0001), BaF_2 (111) and cleaved KCl or NaCl substrates by pulsed laser ablation. Samples were deposited in vacuum ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr) at substrate temperatures 453–523 K. The film thicknesses were in the range 0.5–1 μm . The structure of the bulk target materials was investigated by X-ray diffraction method. The structure of the films deposited was investigated by transmission high-energy electron diffraction method. Electrical resistivity was measured in the temperature range 77–300 K. It was shown that thin films were characterized by semiconductor properties. The temperature dependences of resistivity exhibited several activation parts with activation energies depending on the film thickness and the crystallites size.