

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В  
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И БЛОЧНЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ  
ВИСМУТ-СУРЬМА

Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Константинова Е.Е.

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

Кристаллы твердого раствора висмут-сурьма представляют собой высокоэффективные низкотемпературные термоэлектрические материалы, отличительной особенностью которых является изменение зонной структуры при изменении концентрации сурьмы без нарушения соотношения концентраций электронной и дырочной подсистем.

В настоящей работе представлены результаты исследования удельного сопротивления и термоэдс впервые полученных по разработанной методике [1] монокристаллических пленок, а также блочных пленок твердого раствора висмут-сурьма с концентрацией сурьмы до 15 ат. %. В качестве подложки использовались слюда мусковит и пленка полиимида.

Блочные пленки получены методом дискретного термического напыления в вакууме  $10^{-5}$  Торр при температуре подложки  $140^{\circ}\text{C}$  с последующим отжигом при  $270^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Монокристаллические пленки твердого раствора висмут-сурьма получены методом зонной перекристаллизации под покрытием термически напыленных пленок [1].

Контроль содержания сурьмы осуществлялся в несколько этапов: рентгено-флуоресцентный анализ состава исходного вещества, используемого для напыления; рентгено-флуоресцентный анализ состава полученной пленки с использованием тонкопленочного эталона [2], а также по изменению параметров кристаллической решетки при рентгеноструктурном исследовании. Структура пленок исследовалась с использованием атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа, оптической микроскопии в сочетании с химическим травлением пленок.

Блочные пленки висмут-сурьма имели кристаллографическую ориентацию кристаллитов с осью  $C_3$ , перпендикулярной плоскости пленки. Размеры блоков составляли 1–3 мкм для пленок толщиной 0,5 мкм.

Следует отметить некоторое уменьшение размеров кристаллитов при увеличении концентрации сурьмы.

Монокристаллические, пленки также имели ориентацию оси  $C_3$  перпендикулярно плоскости пленки и произвольную ориентацию осей  $C_2$  в плоскости пленки.

Исследование термоэдс и удельного сопротивления блочных и монокристаллических пленок производилось стационарными методами в интервале температур 77 – 300 К. Полученные в эксперименте наиболее характерные закономерности удельного сопротивления и термоэдс блочных и монокристаллических пленок висмут-сурьма анализируются на примере пленок толщиной 0,5 мкм.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления блочных пленок висмут-сурьма с различной концентрацией сурьмы на подложках из слюды. Удельное сопротивление всех исследованных пленок возрастает при понижении температуры. При низкой температуре удельное сопротивление увеличивается с увеличением концентрации сурьмы и достигает максимума для 8 ат.%. Пленка с содержанием сурьмы 15 ат.% имеет повышенное сопротивление во всем температурном интервале, что, возможно, связано с неточностью измерения толщины.

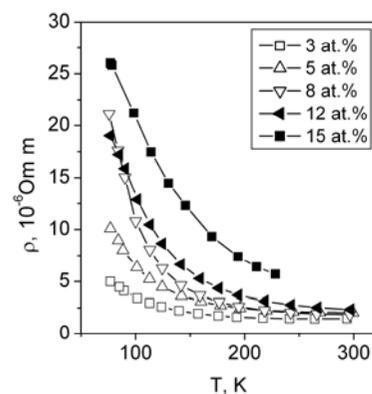


Рис. 1 Зависимость удельного сопротивления от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

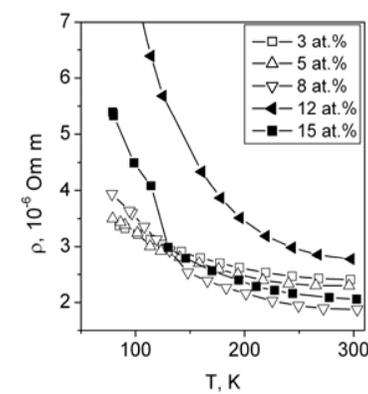


Рис. 2 Зависимость удельного сопротивления от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на полиимиде.

На рис. 2 приведены температурные зависимости удельного сопротивления блочных пленок висмут-сурьма с различной концентрацией сурьмы на подложках из полиимида. Как видно из рисунка, удельное сопротивление также возрастает при понижении температуры, однако степень возрастания значительно меньшая. Так для пленки с содержанием сурьмы 8 ат.% при понижении температуры от 300К до 77К удельное сопротивление увеличивается примерно в 2 раза, в то время как для такой же пленки на слюде удельное сопротивление увеличивается почти в 10 раз. Такое различие свойств пленок на подложках из слюды и полиимида было ранее обнаружено на пленках висмута и установлено, что оно обусловлено изменением зонной структуры вследствие деформаций, возникающих в системе пленка – подложка из-за различия их коэффициентов температурного расширения [3]. Иллюстрацией влияния этих деформаций является скачок на зависимости  $\rho(T)$  пленки с 15 ат.% сурьмы, рис. 2: при температуре около 130 К произошло частичное снятие деформации и сопротивление скачком возросло.

Вследствие обнаруженного существенного влияния деформаций в системе пленка – подложка на свойства пленок, была предпринята попытка измерения термоэдс без искажения деформаций в этой системе. Это достигалось отсутствием механической связи подложки с элементами держателя, что, с другой стороны, существенно затрудняло измерение разности температур на исследуемом образце.

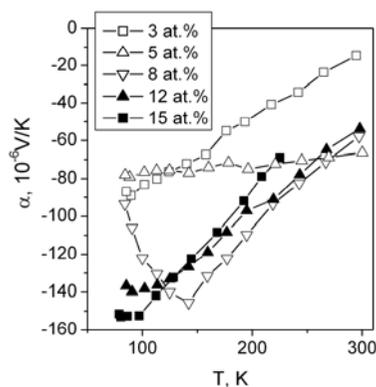


Рис. 3 Зависимость термоэдс от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

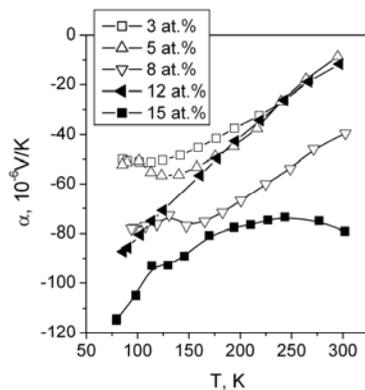


Рис. 4 Зависимость термоэдс от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на полиимиде.

На рис. 3 и рис. 4 приведены зависимости термоэдс от температуры блочных пленок висмут-сурьма различного состава на слюде и полиимиде, соответственно. Пленки одинакового состава и толщины на полиимиде имеют меньшее значение термоэдс, чем на слюде.

Полученные результаты измерения термоэдс и удельного сопротивления позволили оценить фактор мощности для блочных пленок системы висмут-сурьма толщиной 0,5 мкм на слюде, рис. 5, и полиимиде, рис. 6. Наибольшим фактором мощности среди пленок на слюде обладают пленки с содержанием сурьмы 8 ат.%.

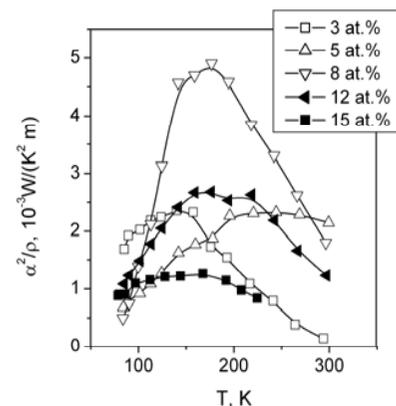


Рис. 5 Зависимость фактора мощности от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

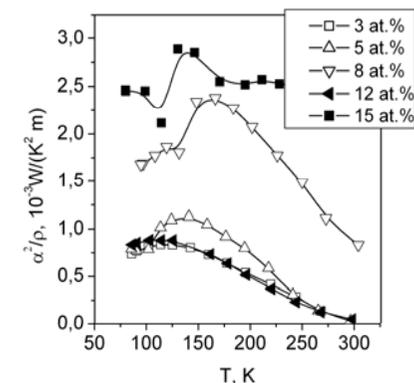


Рис. 6 Зависимость фактора мощности от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на полиимиде.

На рис. 7 и рис. 8 приведены результаты исследования удельного сопротивления и термоэдс монокристаллических пленок висмут-сурьма на слюде.

Как видно из рис. 7, характер температурной зависимости удельного сопротивления монокристаллических пленок на слюде подобен зависимости  $\rho(T)$  блочных пленок, однако увеличение сопротивления монокристаллических пленок при понижении температуры не столь значительное: при 80К удельное сопротивление монокристаллических пленок с 8 ат.% составляет  $5,6 \cdot 10^{-6}$  Ом м, в то время как в блочных пленках того же состава оно составляет более  $22 \cdot 10^{-6}$  Ом м.

Меньшее сопротивление монокристаллических пленок обусловлено, во-первых, более совершенной кристаллической структурой пленок, во-

вторых, уменьшением деформации в системе пленка - подложка из-за изменений на границе сопряжения пленки и подложки в процессе перекристаллизации пленок.

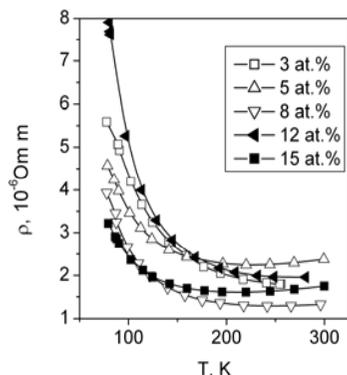


Рис. 7 Зависимость удельного сопротивления от температуры монокристаллических пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

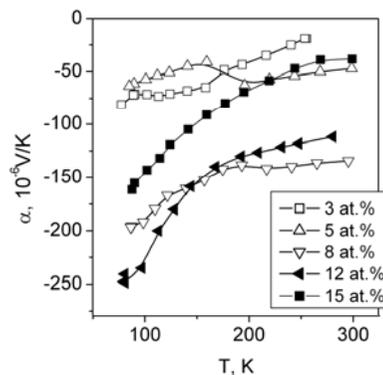


Рис. 8 Зависимость термоэдс от температуры монокристаллических пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

Термоэдс (рис. 8) монокристаллических пленок по модулю несколько больше, чем термоэдс блочных пленок того же состава. Наибольшее значение термоэдс монокристаллических пленок соответствует составу 12 ат.% сурьмы.

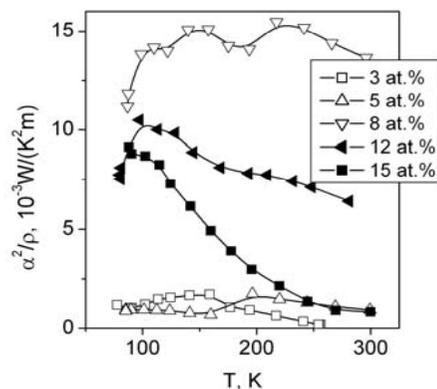


Рис. 9 Зависимость фактора мощности от температуры пленок висмут-сурьма различного состава на слюде.

Результаты оценки фактора мощности для монокристаллических пленок системы висмут-сурьма на слюде приведены на рис. 9. Фактор мощности монокристаллических пленок, особенно составов 8 ат.%, 12 ат.%, 15 ат.%, значительно больше по сравнению с блочными пленками, что обусловлено существенно меньшим

удельным сопротивлением и несколько большим, при низкой температуре, значением термоэдс монокристаллических пленок.

Следует отметить необходимость дальнейшего совершенствования методов измерения термоэдс, исключающих искажение деформации в системе пленка-подложка.

### Выводы

Установлено, что различие величины удельного сопротивления блочных и монокристаллических пленок обусловлено дополнительным рассеянием носителей заряда в блочных пленках на дефектах и границах кристаллитов.

Выявлено значительное влияние деформаций в системе пленка - подложка на удельное сопротивление блочных и монокристаллических пленок всех исследованных составов.

Проведено измерение термоэдс пленок висмут-сурьма без искажений деформаций, возникающих в системе пленка-подложка, вследствие различия коэффициентов температурного расширения. Установлено влияние этих деформаций на значение термоэдс в пленках системы висмут-сурьма.

Проведена оценка фактора мощности полученных пленок твердых растворов висмут-сурьма. Показано, что фактор мощности монокристаллических пленок значительно выше, чем блочных пленок того же состава, что обусловлено более высокими значениями коэффициентов термоэдс и удельной электропроводности монокристаллических пленок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №2014/376 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 59.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Способ создания на подложках монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма Патент на изобретение RUS № 2507317 от 20.02.2014
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Маркушев Д. Способ изготовления эталонов для рентгенофлуоресцентного анализа состава тонких пленок малокомпонентных твердых растворов и сплавов Патент на изобретение RUS № 2523757 от 28.05.2014
3. Каблукова Н.С., Комаров В.А., Демидов Е.В., Христин Е.Е. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2012. № 153-2. С. 13–19.