

## II. Тонкопленочные термоэлектрики

18

### ОТКЛИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОК $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ $p$ -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ НА ВВЕДЕНИЕ В ИХ ОБЪЕМ МЕЖКРИСТАЛЛИНЫХ ГРАНИЦ

Бойков Ю.А., Данилов В.А., Лукьянова Л.Н.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

**1. Введение.** Влияние граничного рассеяния фононов на теплопроводность обычно рассматривается как эффект, характерный для низких температур. Это обусловлено тем, что при температурах, порядка комнатной и выше, средняя длина свободного пробега в монокристаллах имеет величину порядка  $10^{-7}$ - $10^{-3}$  см [1]. Для проявления размерных эффектов в таких условиях необходимо исследовать образцы, геометрические размеры которых близки по порядку величины к выше указанным. Однако в фононном спектре имеются группы фононов, обычно называемые длинноволновыми, которые могут обладать длиной свободного пробега во много раз превышающую среднюю. Для того чтобы размерный эффект на длинноволновых фононах проявился в теплопроводности необходимо подавить или существенно уменьшить перенос тепла другими группами фононов. Это может быть достигнуто, например, введением точечных дефектов, которые существенно рассеивают коротковолновые фононы. В роли таких дефектов могут выступать атомы вторых компонентов в твердых растворах, дефекты, созданные путем облучения исследуемого материала элементарными частицами и т.д.

Впервые на возможность влияния граничного рассеяния фононов на теплопроводность при сравнительно высоких температурах, для кристаллов с высокой концентрацией точечных дефектов было указано Голдсмитом и Пенном в [2]. Авторы, сделав ряд упрощающих предположений о характере рассеяния фононов и используя дебаевскую модель фононного спектра, оценили влияние граничного рассеяния фононов на теплопроводность твердых растворов.

Интересным объектом для исследования влияния размерных эффектов на теплопроводность являются тонкие пленки, однако, при измерении теплопроводности пленок возникают существенные трудности эксперимента, вызванные тем, что в связи с малой площадью поперечного сечения тонких слоев необходимо контролировать очень малые тепловые потоки. Применение стандартных методов измерения теплопроводности,

используемых при исследовании объемных монокристаллов, оказывается невозможным из-за трудно контролируемых потерь тепла по проводам термопар и термометров сопротивления.

**2. Эксперимент.** Для получения пленок твердых растворов  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  использовался метод дискретного испарения в вакууме. Исходный материал в виде порошка (размер зерен порядка  $10 \mu\text{m}$ ) подавался мелкими порциями в разогретый кварцевый тигель, где он мгновенно испарялся.

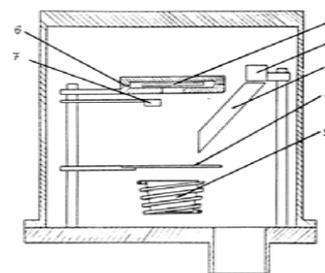


Рис.1. Вакуумная камера для формирования пленок  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  методом дискретного испарения 1- подложка (слода мусковит, полиамид, 2-бункер с исходной шихтой, 3-направляющий патрубок, 4-заслонка, 5-тигель, 6- изотермическая камера, 7- Кварцевый датчик для контроля за толщиной формируемой пленки.

Варьирование температуры тигля и подложки (слода, полиамид,  $(111)\text{CaF}_2$ , и т.д) показало, что оптимальны в смысле получения пленок заданного состава являются температуры испарителя в интервале 800-850С и подложки 250-300С. Данные по составу и структуре полученных пленок были получены с использованием рентгеновского микроанализатора MS-46 фирмы "Камека" и с использованием электроннограмм, визуализированных с помощью электронного микроскопа УЭМБ- 100. Размер кристаллических зерен в выращенных пленках определялся с использованием электронномикроскопических снимков угольных реплик, снятых с поверхности пленок.

При проведении данных исследований использовалась методика измерения теплопроводности пленок разработанная в [3]. Наряду с теплопроводностью выращенных пленок измерялись коэффициенты термоэдс  $\alpha$  и Холла  $R_x$  и электропроводность  $\sigma$ .

**3. Полученные результаты и их обсуждение.** Для описания структуры твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  используется, как правило, ромбоэдрическая или гексагональная элементарная ячейка, см рис.2. Параметры  $a$  и  $c$  последней для теллурида висмута равны  $4.385 \text{ \AA}$  и  $30.487 \text{ \AA}$ , соответственно

. Атомы теллура могут иметь соседями либо шесть атомов Вi либо три атома Вi и три атома Те. Данный факт позволяет выделить в последовательности простых слоев более сложные образования из пяти слоев, которые называют квинтетами. В гексагональной ячейке таких квинтетов три. Из-за слоистой структуры для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердых растворов на ее основе характерна существенная анизотропия свойств. Минимальную величину свободной энергии свободной поверхности имеет плоскость (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Это способствует тому, что стабильные зародыши халькогенидов висмута и сурьмы формируются с преимущественной ориентацией оси С перпендикулярно плоскости подложки даже на подложках с большим рассогласованием в параметрах кристаллических решеток.

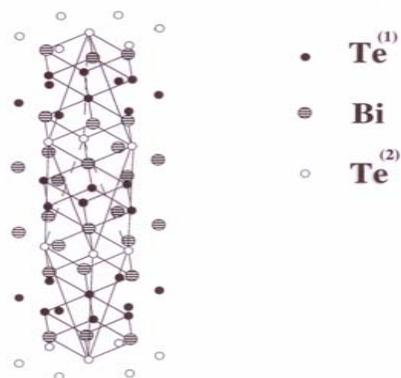
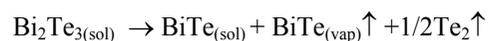


Рис.2. Элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Проведенное исследование показало, что выращенные пленки являются поликристаллическими. Размер кристаллических зерен в пленках, и степень их преимущественной ориентации осью с вдоль нормали к плоскости подложки существенно зависели от технологических условий их получения от материала подложки и температуры подложки при конденсации и отжига. Халькогениды висмута и сурьмы испаряются и сублимируются не конгруэнтно.



Это существенно осложняет процесс получения соответствующих пленок с заданной стехиометрией и структурой. Благодаря "мгновенному" испарению частиц исходной шихты, метод дискретного испарения

позволяет обеспечить перенос материала от испарителя к подложке без существенных потерь легко летучего компонента (халькогена).

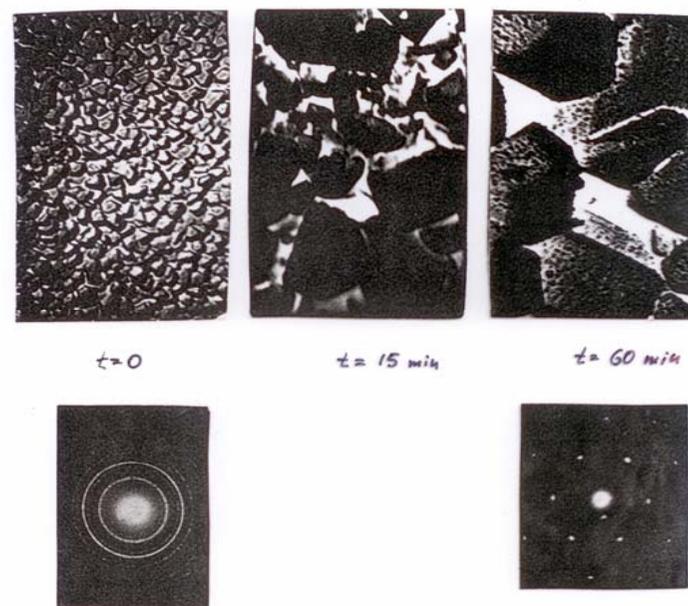


Рис. 3 Изображения свободной поверхности и электроннограммы на просвет, полученные для пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , сформированных на подложках из слюды (мусковит) и подвергнутых термообработке в атмосфере Ar. Длительность термообработки указана на рисунке.

Интенсивная конденсация материала из паровой фазы обуславливает высокую концентрацию антиструктурных дефектов в объеме сформированного слоя. Кардинально понизить плотность дефектов позволяет отжиг сформированных пленок в инертной атмосфере. Во время отжига происходит также вторичная рекристаллизация пленок  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ , которая сопровождается разрастанием с-ориентированных кристаллитов (см Рис. 3).

Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  и коэффициента Холла  $R_x$  пленок p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и p- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  ( $d = 800 \text{ nm}$ ), выращенных на ориентирующих и не ориентирующих подложках приведены на рис.4. Влияние границ зерен на коэффициент термоэдс в пленках n- и p-

$(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  зависит от латеральных размеров кристаллических зерен (рис. 5).

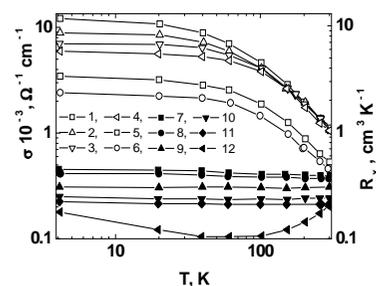


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  (1-6) и коэффициента Холла  $R_x$  (7-12) для пленок  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . 1, 12 и 5, 7 – пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на слюде, 4, 6, 8, 11- пленки  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на полиамиде, 2, 9 и 3, 10- пленки  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на слюде и полиамиде, подвергнутые термообработке. 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10-пленки, полученные дискретным испарением, 1, 4, 11, 12- пленки, полученные термическим испарением.

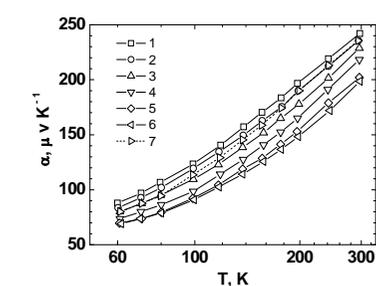


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэдз  $\alpha$  для пленок  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . 1 и 3 – пленка  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на слюде до и после термообработки, 2 и 4 – пленка  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на полиимиде до и после термообработки, 5 – пленка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на слюде, 6 – пленка  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  получена термическим испарением, 7 – расчетная зависимость  $\alpha$  от  $T$  для пленки  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на слюде после термообработки. 1, 2, 3, 4, 5, 7- относятся к пленкам, выращенным методом дискретного испарения.

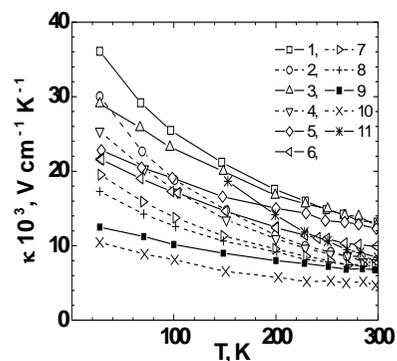


Рис.6. Температурные зависимости полной теплопроводности  $\chi$  и ее решеточной части  $\chi_p$  для пленок  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . 1,2 и 6,7-  $\chi$  и  $\chi_p$  для отожженных и не отожженных пленок, сформированных методом дискретного испарения на слюде. 3,4- $\chi$  и  $\chi_p$  – для пленок на полиамиде, полученных методом термического испарения, 5,8 и 9,10 -  $\chi$  и  $\chi_p$  для отожженных и не отожженных пленок на полиамиде, сформированных методом дискретного испарения, 11 -  $\chi_p$  для массивного кристалла  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

В процессе термообработки ( $T=390\text{C}$ ) в инертной ( $\text{Ar}$ ) атмосфере помимо вторичной рекристаллизации, увеличивающей относительную долю с-ориентированных зерен в объеме пленки, происходит интенсивное селективное испарение атомов легколетучего компонента (теллура) из межкристаллитных прослоек. Это обусловлено высокой плотностью дефектов структуры (дислокации) в области границ кристаллитов. Обеднение межкристаллитных прослоек теллуrom индуцирует увеличение концентрации основных носителей заряда (дырок) в пленках  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Поэтому межкристаллитные границы в пленках твердых растворов с дырочной проводимостью активно рассеивают фононы, но не оказывают заметного влияния на их электропроводность (рис. 4, 6). Это способствует увеличению термоэлектрической эффективности.

Аналогичные процессы происходят в процессе термообработки и в пленках  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  и  $n\text{-}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ , однако селективное испарение атомов теллура из межкристаллитных прослоек приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда (электронов). В таких пленках границы зерен так же, как и в пленках  $p$ -типа проводимости рассеивают фононы, но межкристаллитные прослойки являются потенциальными барьерами для основных носителей заряда. Это затрудняет получение пленок  $n\text{-}(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  с высокой эффективностью.

**Заключение.** Болшеугловые межкристаллитные границы оказывают существенное влияние на электронный транспорт и на перенос тепла в тонких слоях  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ . Для получения пленок с увеличенной, по сравнению с соответствующими массивными кристаллами эффективностью, структура, стехиометрия и зарядовое состояние межкристаллитных и/или межфазных границ должны быть оптимизированы.

Финансовая поддержка данных исследований была частично получена с проекта РФФИ 13-08-00307а.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.N. Savvides, H.J.Goldsmid, The effect of boundary scattering on the high-temperature thermal conductivity of silicon, *J.Phys.C* v.6, с.1701, 1973.
- 2.H.J.Goldsmid, A.W. Penn, Boundary scattering of phonons in solid solutions, *Phys.Letters*, v.27A, с.523, 1968.
3. Ю.А. Бойков, Б.М. Гольцман, С.Ф. Синенко, ПТЭ, №2, 230, 1975.