

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Данилов В.А., Енгальчев А.Э., Бойков Ю.А.

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

1. Введение

Одним из наиболее перспективных направлений по увеличению термоэлектрической эффективности Z ($Z = \alpha^2 \times \kappa / \eta$, где α – коэффициент термоэдс, κ – электропроводность, η – теплопроводность) слоистых термоэлектриков $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ является их наноструктурирование. Межзеренные и межфазные границы могут активно рассеивать фононы в указанных твердых растворах, что индуцирует понижение их решеточной теплопроводности. Однако, при этом, как правило, понижается и эффективная подвижность носителей заряда. Это обуславливает необходимость детализации функциональных возможностей межкристаллитных и межфазных границ в малоразмерных образцах $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ и пленках. Основной причиной понижения подвижности электронов и дырок в наноструктурированных образцах $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ является высокая плотность дефектов структуры и нарушение стехиометрии как в объеме наноструктурированных частиц (зерен), так и в области межкристаллитных (межфазных) границ.

К настоящему времени процесс получения наноразмерных частиц халькогенидов висмута и сурьмы с заданной структурой и стехиометрией находится на лабораторном уровне, а систематические данные о структуре и зарядовом состоянии границ в термоэлектриках в литературе практически отсутствуют.

Получение тонких пленок $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ является сложной технической задачей вследствие неконгруэнтного испарения данных многокомпонентных соединений и селективного испарения атомов отдельных компонент с поверхности нагретой подложки и растущей пленки.

Целью данной работы было получение пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с толщиной 100-500 нм с использованием метода горячей стенки и наноразмерных пластинок твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ путем химического расслоения [1] соответствующих монокристаллов с заданной величиной электропроводности и коэффициента термоэдс.

2. Эксперимент

В качестве исходного материала использовались выращенные с использованием зонной плавки монокристаллы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, значения электропроводности и коэффициента термоэдс для которых при $T=300\text{K}$ равнялись $810 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $250 \mu\text{V K}^{-1}$, соответственно. Из объемных кристаллов механически (с использованием ступки и пестика) был получен мелкий порошок, соответствующего состава, размеры зерен в котором находились в пределах 10-50 μm . Изображение исходного кристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и приготовленной из него шихты приведены на рис.1.



Рис.1. Фрагмент выращенного кристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и приготовленная из него шихта.

Для формирования пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ использовался метод горячей стенки [1]. Шихта и подложка (слода, полиамид и т.д.), на которой выращивался термоэлектрический слой помещалась в ростовую камеру, см. рис.2. Использование квазизамкнутой камеры позволило практически исключить неконтролируемую потерю атомов отдельных компонент в процессе формирования слоя многокомпонентного термоэлектрика. Структура пленок зависела от температуры подложки (T_3) и от разности температур исходной шихты и подложки ΔT . Температура горячей стенки (T_2) поддерживалась на уровне, исключающем конденсацию паровой фазы на стенках ростовой камеры. Оптимизация концентрации носителей заряда в пленках $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ обеспечивалась путем варьирования технологических параметров их роста и введения легирующих добавок в исходную шихту.

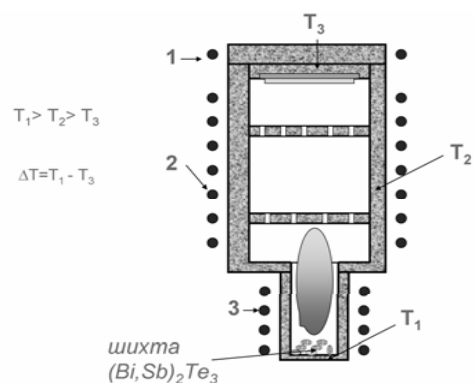


Рис.2. Ростовая камера для формирования пленок $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$.
1, 2, 3- нагреватели подложкодержателя, горячей стенки и исходной шихты, соответственно.

Помимо физических пленочных технологий, для получения наноразмерных пластинок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ использовались и химические методы. Для озоления $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ применялись 1-метил-2-пирролидон или 1-метил-2-пирролидон в смеси с пропанолом-2. Процесс деструктурирования проводился при комнатной температуре при интенсивном перемешивании в течение 200 часов. Использовалась стандартная магнитная мешалка ММ-5 с возможностью нагрева, см.рис.3



Рис.3. Магнитные мешалки с колбами, в которых проводилась дезинтеграция исходной шихты $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Твердые растворы на основе теллурида висмута имеют ромбоэдрическую элементарную ячейку [2]. Наряду с ромбоэдрической ячейкой при описании структуры Bi_2Te_3 используют и гексагональную

ячейку, параметры a и c которой равны 4.38 \AA и 30.49 \AA [3], соответственно. Ось c гексагональной решетки перпендикулярна набору слоев в каждом из которых располагаются атомы одного типа, причем слои чередуются в последовательности $\text{Te}^{(1)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(2)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$ [4]. Пятислойный набор слоев называется квинтетом. Связь между атомами теллура на границах квинтетов слабая – типа сил Ван дер Ваальса. По этой причине кристаллы $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ легко расщепляются вдоль плоскостей спайности. Плоскость (0001) в $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ обладает наименьшими значениями свободной энергии свободной поверхности γ . Следующей по величине γ является плоскость (10 $\bar{1}$.5). Величина свободной энергии свободной поверхности в значительной степени определяет ориентацию стабильных зародышей халькогенидов висмута и сурьмы, формирующихся на подложках со значительным рассогласованием в параметрах кристаллических решеток. Это позволяет формировать четко c -ориентированные слои на подложках с большим рассогласованием в параметрах кристаллических решеток и даже на поверхности аморфных и полимерных некристаллических материалов.

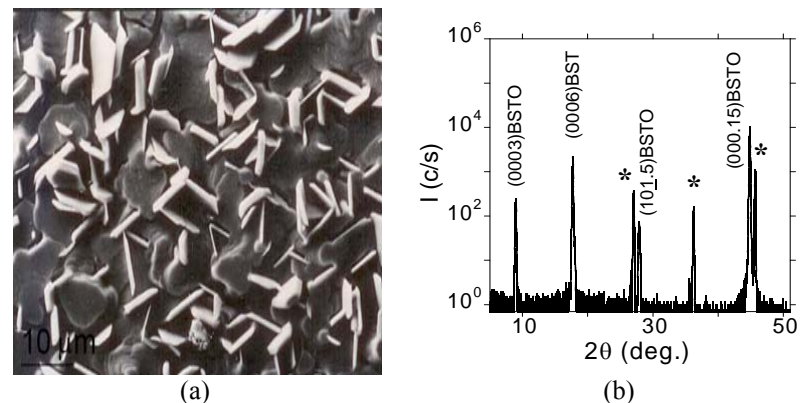


Рис. 4 (a) Изображение свободной поверхности пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ толщиной 600 nm, выращенной на поверхности (0001) слюды мусковит методом горячей стенки при $\Delta T = 170^\circ\text{C}$. Изображение получено с использованием сканирующего туннельного микроскопа, (b) рентгеновская дифрактограмма (Philips X'pert MRD, $\omega/2\theta$, $\text{CuK}_{\alpha 1}$) для той же пленки, полученная в условиях, когда плоскость включающая, падающий и отраженный рентгеновские пучки, была нормальна к плоскости подложки. * - пики от подложки.

На рис. 4(a) приведено изображение свободной поверхности пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенной на слюдяной подложке при относительно низкой температуре T_3 . На рис. 4(b) показана рентгеновская дифрактограмма для той же пленки. Наиболее интенсивными на рентгеновском скане являются пики $(000n)\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и пики от подложки, однако, присутствуют также и пики $(10\bar{1}h)\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Из полученных данных следует, что выращенный слой термоэлектрика состоит в основном из с-ориентированных блоков с латеральным размером порядка $10\ \mu\text{m}$. Относительная разориентация блоков в плоскости подложки составляет около 0.5° (оценка получена с использованием данных по полуширине пиков на визуализированных рентгеновских ϕ -сканах). На поверхности пленки четко разрешаются кристаллические зерна, в которых параллельной плоскости подложки является плоскость $(10\bar{1}5)$. Зерна имеют вид узких пластин с толщиной $0.3 - 0.5\ \mu\text{m}$ и латеральным размером до $5\ \mu\text{m}$, наклоненных к плоскости подложки под углом порядка 60° . Появлению в термоэлектрической пленке зерен, в которых параллельной плоскости подложки является плоскость $(10\bar{1}5)$ способствуют: а) низкая подвижность частиц на поверхности подложки и растущей пленки, б) относительно низкая величина γ для плоскости $(10\bar{1}5)$, в) высокая скорость роста пленки $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ вдоль плоскостей спайности, д) существенное рассогласование в параметрах кристаллических решеток материала пленки и подложки. При увеличении температуры подложки объемная доля кристаллических зерен с ориентацией $(10\bar{1}5)$ в пленках уменьшалась.

При получении наноразмерных пластин $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ химическим методом после завершения процесса озонения, капли полученного композита наносилась на предметное стекло и высушивалась на воздухе при комнатной температуре.

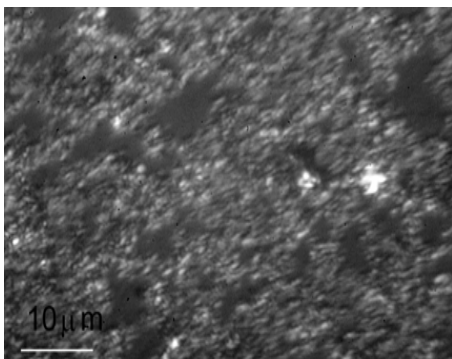


Рис. 5. Снимок поверхности термоэлектрического слоя, сформировавшегося после высушивания композита.

Изображение поверхности слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ полученного в результате дезинтеграции частиц шихты с использованием химических смесей показано на рис. 5. Размер чешуек, образовавшихся в процессе озонения микрокристаллов шихты, находится в пределах от $2\ \mu\text{m}$ до $100\ \text{nm}$. Визуальный анализ показал, что наиболее эффективной в смысле дезинтеграции шихты $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ является смесь 1-метил-2-пирролидон с пропанолом-2. Широкий набор химических растворителей, которые могут быть использованы для дезинтеграции кристаллов слоистых термоэлектриков приведен в [1]

Авторы благодарны В.А. Кутасову и Л.Н. Лукьяновой за предоставленные для проведения исследований объемные термоэлектрики на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khan U., Young K., Gaucher A., Sukanta De S., J. Smith R.S., Shvets I.V., Arora S.K., Stanton G., Kim H-Y, Lee K., Kim G.T., Duesberg G., Hallam S.T., Boland J.J., Wang J.J., Donegan J.F., Grunlan J.S., Moriarty G., Shmeliov A., Nicholls R.J., Perkins J.M., Grievson E.M., Theuwissen K., McComb D.W., Nellist P.D., Valeria Nicolosi V. Science 331, 568, 2011.
2. Lopez-Otero A., J.Appl.Phys. 1977. V. 48, N.1, P. 446-448.
3. Lange P.W., Naturwiss 27, 133, 1939.
4. Francombe M.H., Brit. J.Appl.Phys. 9, 415, 1958.
5. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, Москва, с.15, 1972.
6. Drabble J.R., Goodman C.H.L. J. Phys. Chem. Sol. 5,142, 1958.