

УДК 539.234; 537.322; 544.62; 549.321.33

Будник А.В., Рогачова О.І., Сіпатов А.Ю.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИГОТУВАННЯ НА СТРУКТУРУ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК Bi_2Te_3

У низці робіт вказувалося на значне збільшення термоелектричної (ТЕ) добротності тонких плівок Bi_2Te_3 під дією відпалу, однак практично відсутні роботи із впливу відпалу на ТЕ властивості й структуру плівок Bi_2Te_3 , отриманих методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела. У даній роботі досліджувалися невідпалені й відпалені за 500 К упродовж 1 години тонкі плівки Bi_2Te_3 товщиною $d \sim 200$ нм, отримані методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела з використанням різних складів вихідної шихти (60 й 62.8 ат. % Те) і різних температур підкладки ($T_{sub} = 320-500$ К). Показано, що поза залежністю від складу вихідної шихти й температури підкладки відпал сприяє поліпшенню досконалості структури плівок Bi_2Te_3 й утворенню вираженої текстури, однак на відміну від плівок, вироцених із шихти з 60 ат. % Те, ТЕ потужність P плівок, отриманих із шихти з надлишком Те, знижується. Визначено оптимальні параметри вирощування плівок Bi_2Te_3 , що дають можливість одержати максимальні значення P , порівнянні з ТЕ потужністю плівок, отриманих більш дорогими й трудомісткими методами.

Ключові слова: телурид вісмуту, плівка, відпал, структура, термоелектричні властивості.

Considerable increase in thermoelectric (TE) figure of merit of Bi_2Te_3 thin films under the effect of annealing has been emphasized in several papers. However, there are practically no works on the effect of annealing on TE properties and structure of Bi_2Te_3 films prepared by one-source thermal evaporation in vacuum. This investigation is concerned with unannealed and annealed at 500 K for 1 hour Bi_2Te_3 thin films of thickness $d \sim 200$ nm, prepared by one-source thermal evaporation in vacuum using different initial charge compositions (60 and 62.8 at.% Te) and different substrate temperatures ($T_{sub} = 320-500$ K). It is shown that regardless of the initial charge composition and substrate temperature, annealing contributes to structural perfection of Bi_2Te_3 films and formation of a well-expressed texture, however, unlike the films grown from a charge with 60 at.% Te, TE power P of films prepared from a charge with Te excess is reduced. Optimal parameters of Bi_2Te_3 films growth have been determined, yielding maximum P values comparable to TE power of films prepared by more costly and labour-consuming methods.

Key words: Bismuth telluride, film, annealing, the structure, thermoelectric properties.

Вступ

Напівпровідникова сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на його основі є одними із кращих низькотемпературних термоелектричних (ТЕ) матеріалів, що мають ТЕ добротність Z у межах $(1.0-2.9) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [1-3]. Ці матеріали знайшли широке застосування при створенні холодильників, температурних й ІЧ датчиків й інших ТЕ приладів.

Широкі перспективи практичного застосування низькорозмірних структур привертають увагу до дослідження телурида вісмуту в тонкоплівковому стані. Плівки Bi_2Te_3 одержують

різними методами: молекулярно – променевої епітаксії, магнетронного напилювання, гарячої стінки, рідиннофазової епітаксії, лазерного випаровування, термічного випаровування із двох джерел і т.д. [4-10].

Відомо [4-9], що відпал впливає на ТЕ властивості Bi_2Te_3 . Завдяки рекристалізації й гомогенізації під час відпалу матеріал наближається до рівноважного стану, підвищується ступінь досконалості кристалічної структури, збільшується розмір зерен і зменшується ширина їхніх границь, формується яскраво виражена текстура. Ці процеси особливо важливі при виготовленні плівок телуриду вісмуту, схильних до утворення концентраційних неоднорідностей під час кристалізації, що призводить до виникнення додаткових антиструктурних дефектів і росту концентрації основних носіїв заряду [4-10]. З іншого боку, високотемпературний відпал може призвести до активізації процесів ревіпаровування телуру, що порушують стехіометрію плівки й викликають утворення додаткової кількості дефектів.

Слід відзначити також, що позитивний вплив відпалу на ТЕ й гальваномагнітні властивості плівок Bi_2Te_3 істотно відрізняється при використанні різних методів напилювання. Так, для плівок, отриманих методом магнетронного напилювання з одного джерела, фіксується лише незначний ріст ТЕ потужності P (на $\sim 20\%$) [4], у той час як для плівок, отриманих з використанням молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), P збільшується майже в 4 рази. При цьому у всіх роботах відзначається поява яскраво вираженої текстури й збільшення розмірів зерна в структурі відпалених плівок. У більшості робіт [4-6] плівки з найкращими ТЕ властивостями були отримані після відпалу упродовж 1 години за температури відпалу $T_a = 570$ К, хоча за використанням методу магнетронного напилювання із двох джерел [7] оптимальні параметри плівки спостерігалися після 8 годин відпалу за $T_a = 470$ К. Це вказує на необхідність спеціального дослідження впливу відпалу для кожного методу вирощування плівок Bi_2Te_3 .

Одним із простих, доступних і дешевих методів приготування плівок телуриду вісмуту є метод термічного випаровування у вакуумі з одного джерела. Порівнянно з іншими, більш технологічно складними методами, наприклад МПЕ, він вимагає значно меншого часу на виготовлення однієї плівки, що істотно за більших обсягів виробництва. Однак основним недоліком цього методу є обмежений контроль процесу напилювання, що призводить до утворення мікронапруг, концентраційних неоднорідностей і дефектів у синтезованих плівках. Застосування відпалу може принаймні частково усунути цей недолік.

Об'єкти дослідження – невідпалені й відпалені за температури $T_a = 500$ К упродовж 1 години тонкі плівки телурида вісмуту товщиною $d \sim 200$ нм, отримані методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела з використанням різних складів вихідної шихти (60 й 62.8 ат. % Te) і різних температур підкладки ($T_{sub} = 320-500$ К).

Мета роботи – дослідження впливу відпалу на ТЕ властивості плівок Bi_2Te_3 .

Методика експерименту

Полікристалічні зразки як стехіометричного складу (60.0 ат. % Te), так і з надлишком телуру (62.8 ат. %), використовувані в якості шихти для приготування плівок, були виготовлені шляхом прямого сплавлення компонентів Bi й Te високого ступеня чистоти (99.999 %). Вихідні компоненти містилися у кварцові ампули, проводилося їх вакуумування (до $\sim 10^{-5}$ Па), потім проводився синтез за температури 800 К з наступним відпалом за 670 К упродовж 300 годин.

Плівки вирощували методом термічного випаровування шихти в безмасляному вакуумі (10^{-5} - 10^{-6} Па) і наступної конденсації на скляні підкладки, нагріті до температур в інтервалі $T_{sub} = 320$ - 500 К. Відпал проводився безпосередньо в установці, відразу після напилювання плівки. Точність вимірювання температури підкладки T_{sub} становила 5%. Перед напилюванням підкладки послідовно очищали кислотою, дистильованою водою й спиртом. Товщина плівок d і швидкість конденсації контролювалася за допомогою відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поруч із підкладками. Калібрування резонатора для плівок товщиною до 100 нм здійснювалося з використанням рентгенівських дифрактограм малокутового розсіювання для одношарових плівок шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифрактограм. Дифракційні криві були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0 із графітовим монохроматором на первинному пучку. Для співпадання розрахункової кривої з експериментальною незалежно варіювалися два параметри: товщина й шорсткість плівки. Точність визначення d рентгенографічним методом було не нижче ~ 0.5 нм. Калібрування резонатора для більших товщин ($d > 100$ нм) здійснювалася за допомогою інтерферометра МП-4 з точністю $\pm 10\%$. На рис. 1 як приклад наведені експериментальні й розрахункові дифракційні криві для плівки товщиною 26 нм і шорсткістю 2 нм. Рентгенографічний аналіз масивних кристалів і тонких плівок Bi_2Te_3 здійснювали на установці ДРОН-2 в Cu_α -випромінюванні в режимі θ - 2θ .

Коефіцієнт Холла R_H й електропровідність σ вимірювали методом постійного струму й постійного магнітного поля на полікристалічних зразках у формі паралелепіпеда розмірами $3 \times 2 \times 10$ мм і плівкових зразках у формі подвійного холлівського хреста розмірами 3×1 мм. Коефіцієнт Зеєбека S визначали компенсаційним методом відносно мідних електродів. Похибка вимірювань σ , R_H й S не перевищувала $\pm 5\%$. Холлівські концентрації $n(p)$ і рухливості μ_H визначали за формулами для одного сорту носіїв заряду: $n(p) = 1/(e \cdot R_H)$ (де e — заряд електрона) і $\mu_H = \sigma R_H$. Всі дослідження здійснювали за кімнатної температури.

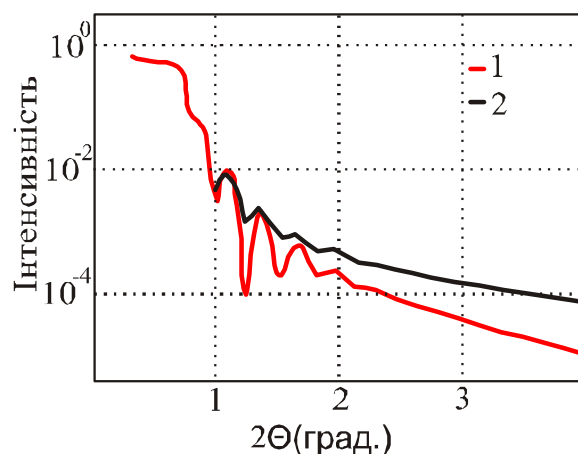


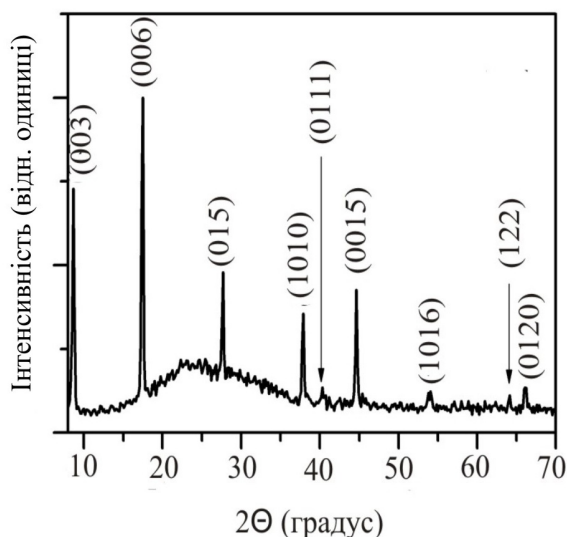
Рис. 1. Співставлення розрахункової кривої (1) до експериментальної, (2) для плівки товщиною 26 нм і шорсткістю 2 нм.

Результати і їхнє обговорення

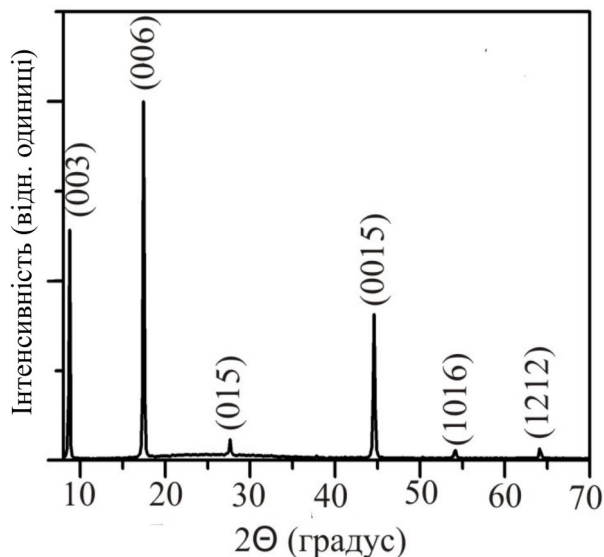
Опираючись на результати інших робіт [4-9], спочатку зробили відпал за температури $T_a \sim 570$ К, однак в умовах безмасляного вакууму це викликало часткове

випаровування плівки, про що свідчила відсутність електричної провідності, зменшення товщини плівки, порушення структури, а також значна неоднорідність, помітна навіть при візуальному дослідженні плівки. Тому в якості температури відпалу була обрана максимальна температура ($T_a = 500$ К), при якій не відбувалось помітних порушень структури плівки.

Рентгеноструктурний аналіз отриманих плівок показав підвищення ступеня досконалості структури й збільшення розмірів зерен під впливом відпалу (рис. 2).



а)



б)

Рис. 2. Дифрактограми плівок Bi_2Te_3 (60 % ат. Те), отриманих при $T_{\text{sub}} = 500$ К: без відпалу (а) і з відпалом при температурі $T_a = 500$ К протягом 1 години (б).

Для порівняння було обрано пік (0 0 6) як найінтенсивніший пік, наявним на дифрактограмах як плівок, що пройшли відпал, так й отриманих без застосування відпалу. Напівширина піка визначалася за допомогою програми NewProfile 3.4. Було встановлено,

що для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, напівширина піка (0 0 6) на дифрактограмах плівок, що піддавалися відпалу, на $\sim 40\%$ менша напівширини аналогічного піка у випадку невідпалених плівок. Крім цього, на дифрактограмах відпалених плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, фіксується значне збільшення інтенсивностей піків (0 0 3), (0 0 6), (0 0 15), які відповідають кристалографічному напрямку (0 0 1), що може свідчити про утворення текстури в цьому напрямку.

Для встановлення впливу відпалу на основні ТЕ властивості (S , σ , μ_H й $n(p)$) були отримані залежності відповідних властивостей від температури підкладки (рис. 3 - 7) для плівок, що не піддавалися відпалу, і плівок, що пройшли відпал. Тип провідності в невідпалених і відпалених плівках збігався з типом провідності вихідних кристалів, з яких виготовлялися плівки: діркова провідність у стехіометричних кристалах й електронна в кристалах телурида вісмуту з надлишком телуру.

Таблиця 1

Значення термоелектричних параметрів невідпалених плівок і плівок, що піддавалися відпалу.

Склад вихідної шихти, ат. % Te		60		62.8	
T_{sub} , К		420	500	420	490
S , мкВ/К	до відпалу	90	147	-97	-93
	після відпалу	146	167	-175	-69
σ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	до відпалу	456	357	272	387
	після відпалу	640	603	21	363
μ_H , см 2 /(В с)	до відпалу	53	71	22	49
	після відпалу	131	436	84	25
$n(p)$, 10^{19} см $^{-3}$	до відпалу	5	3	79	4
	після відпалу	3	1	2	9
P , 10^{-4} Вт/К 2 м	до відпалу	4	8	26	34
	після відпалу	14	18	6	17

Як видно з рис. 3 а, у випадку плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, поза залежністю від температури підкладки відпал сприяє підвищенню S , мабуть, викликаному зниженням p (рис. 6 а). Це можна пояснити поліпшенням досконалості кристалічної структури й збільшенням розмірів зерен, що призводять до зниження концентрації антиструктурних дефектів – основної причини високих концентрацій носіїв заряду в плівках Bi_2Te_3 [1]. Це припущення підтверджується результатами рентгеноструктурного аналізу й добре погоджується зі спостережуваним ростом μ_H (рис. 5 а).

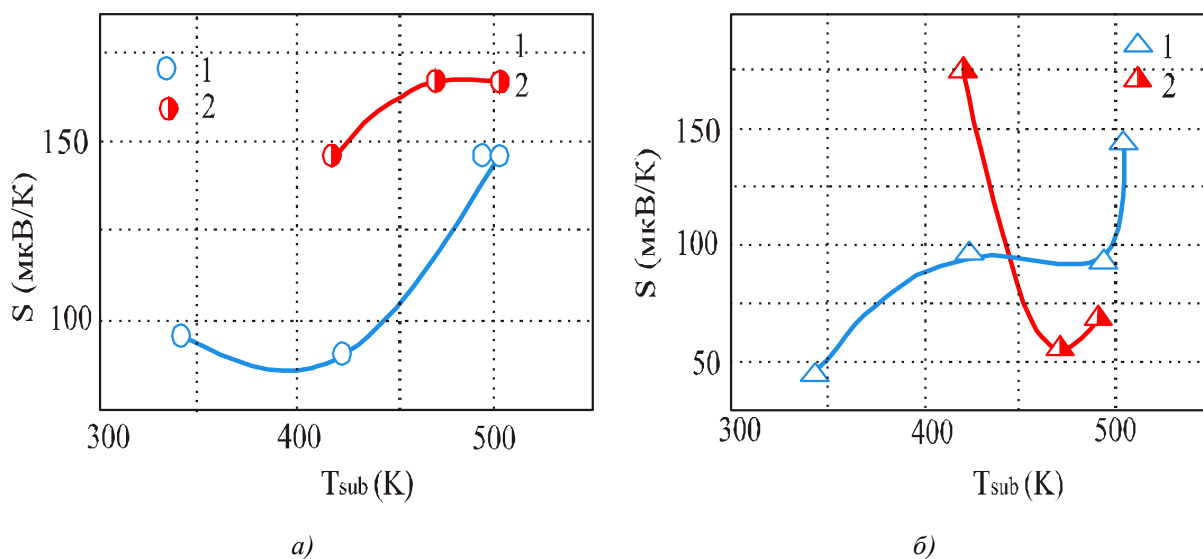


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Зеебека S від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а) і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. %Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a=500$ К протягом 1 години).

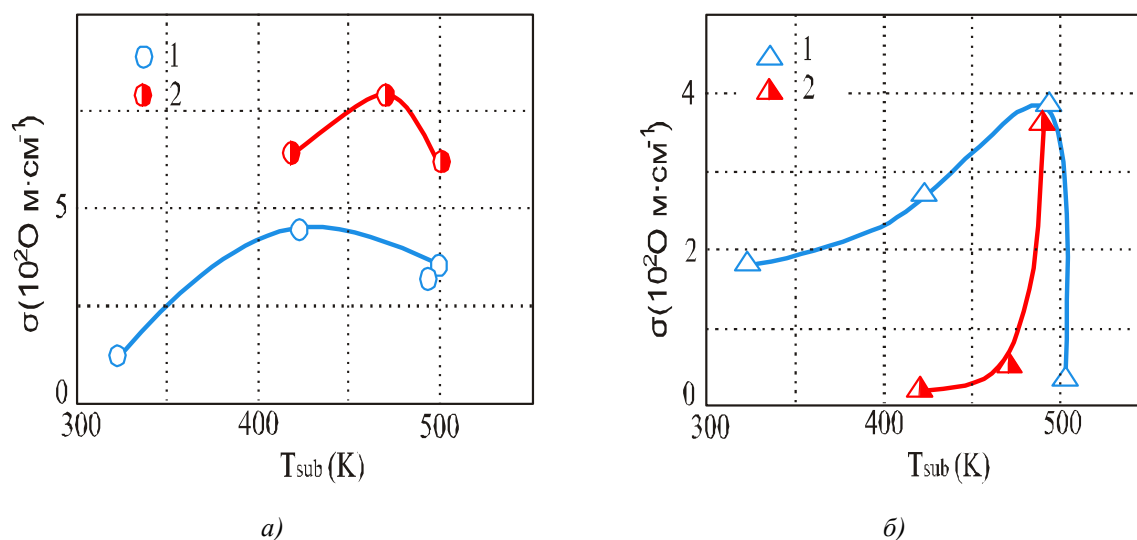


Рис. 4. Залежність електропровідності σ від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. %Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

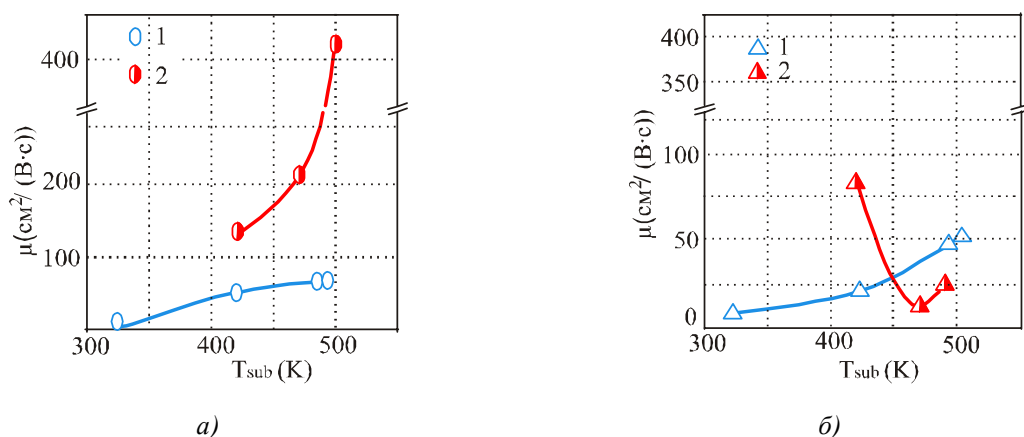


Рис. 5. Залежність рухливості носіїв заряду μ_H від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

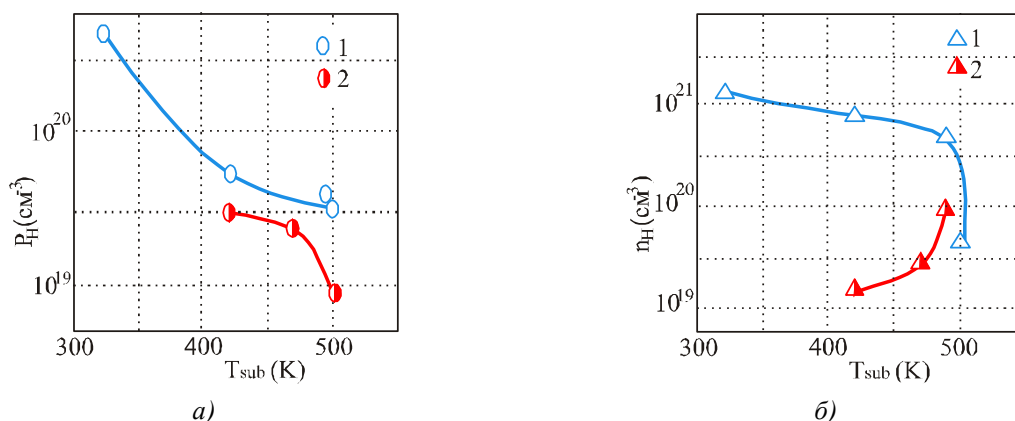


Рис. 6. Залежність концентрації основних носіїв заряду $n(p)$ від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

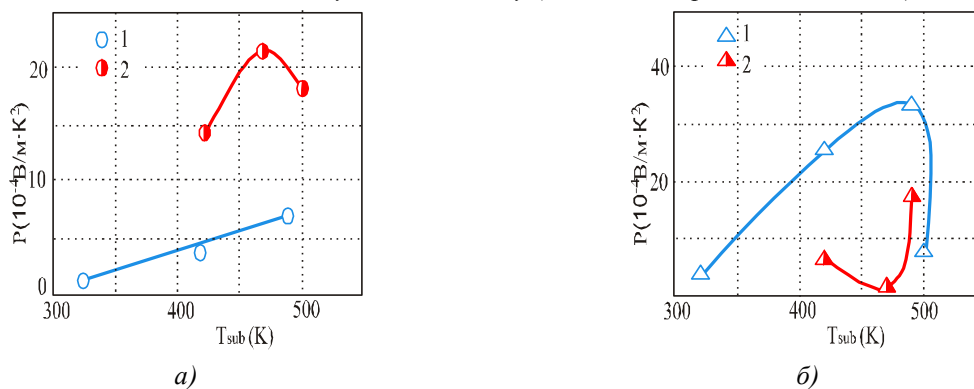


Рис. 7. Залежність термоелектричної потужності P від температури підкладки T_{sub} для плівок, отриманих із шихти Bi_2Te_3 (60.0 ат. % Te) (а), і плівок, отриманих із шихти з надлишком телуру (62.8 ат. % Te) (б): 1 – плівки, виготовлені без застосування відпалу, 2 – плівки, виготовлені із застосуванням відпалу ($T_a = 500$ К протягом 1 години).

Слід зазначити, що позитивний вплив відпалу на ТЕ властивості плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, спостерігається у всьому інтервалі температур підкладки, однак вплив відпалу різний за різних T_{sub} . Вплив відпалу підсилюється з підвищенням температури підкладки для всіх ТЕ й гальваномагнітних властивостей, за винятком значення S , що за $T_{sub} > 470$ К досягає своїх максимальних значень і практично не збільшується з подальшим ростом T_{sub} . Разом із цим збільшення T_{sub} вище 470 К веде до подальшого зниження концентрації дірок й, незважаючи на ріст рухливості, призводить до зниження електропровідності. Таким чином, оптимальною температурою підкладки для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу й відпалених, є $T_{sub} = 470$ К (рис. 7 а), а не 500 К, як у випадку плівок, вирощених без застосування відпалу [10]. При цьому ТЕ потужність відпалених плівок приблизно в 2.5 рази вища, ніж невідпалених і порівнянна з найбільш високими значеннями ТЕ потужності, отриманими в плівках, вирощених іншими методами. Так, значення ТЕ потужності, отримане в даній роботі ($P \sim 20 \cdot 10^{-4}$ Вт/К² м), практично збігається зі значенням P плівок, отриманих методом магнетронного напилювання або методом термічного випаровування із двох джерел [7, 8], але нижче, ніж для плівок, отриманих методом іонно-променевого напилювання ($P \sim 65 \cdot 10^{-4}$ Вт/К² м) [9].

Зовсім інша картина спостерігається із застосуванням відпалу для плівок, отриманих із шихти з надлишком Te . Як й у випадку плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, відпал призводить до поліпшення ступеня досконалості кристалічної структури й зниження концентрації дефектів кристалічних ґраток. Підтвердженням цього може служити факт збільшення рухливості електронів μ_n після застосування відпалу (рис. 5б), що свідчить про зниження розсіювання на дефектах кристалічних ґраток, а також зменшення n (рис. 6 б), що, як ми вже відзначали вище, пов'язане зі зменшенням концентрації власних дефектів [1]. Проте S відпалених плівок збільшується не більше ніж в ~ 2 рази, у той час як σ знижується майже в 20 разів (рис. 4 б), що дає в результаті істотне зниження ТЕ потужності (рис. 7 б). Можна припустити, що за оптимальної температури підкладки $T_{sub} = 490$ К невідпалені плівки перебувають у нерівноважному стані, що характеризується концентраційною неоднорідністю, високим вмістом антиструктурних дефектів і високою концентрацією носіїв заряду ($n \sim 10^{20}$ - 10^{21} см⁻³) [11], і що в цьому стані відбувається розсіювання, головним чином, електронів з низькою енергією, що створює енергетичну фільтрацію носіїв струму й відповідно зберігає високі значення S . У результаті відпалу відбуваються процеси релаксації, що призводять не тільки до зниження n і росту μ_n , але також порушують енергетичну фільтрацію, що призводить до зниження S . Таким чином, можна зробити висновок, що, хоча відпал і сприяє поліпшенню структури плівок Bi_2Te_3 , отриманих із шихти з надлишком Te , у цілому, невідпалені плівки завдяки нерівноважному стану мають вищі ТЕ параметри. Тому проводити відпал для плівок, отриманих з шихти з надлишком телуру, нераціонально.

Висновки

1. Методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела за різних температур підкладки ($T_{sub} = 300$ - 500 К) отримані плівки телуриду вісмуту із шихти стехіометричного складу (60 ат. % Te) і із шихти, що містить 62.8 ат. % Te , без застосування відпалу й із застосуванням відпалу за $T_{sub} = 500$ К упродовж 1 години.
2. Встановлено, що поза залежністю від складу вихідної шихти відпал сприяє поліпшенню досконалості структури, збільшенню розмірів зерна й утворенню яскраво вираженої текстури.
3. Показано, що для плівок, отриманих із шихти стехіометричного складу, відпал призводить до підвищення термоелектричної потужності P , максимальне значення якої ($P = 20 \cdot 10^{-4}$ Вт/К²м)

спостерігається за температури підкладки $T_{sub} = 470$ К й в 2.5 раза перевищує максимальне значення P у плівці, отриманій за оптимальних умов, але без застосування відпалу.

4. Встановлено, що хоча відпал сприяє поліпшенню структури плівок Bi_2Te_3 , отриманих із шихти з надлишком Te , відпалені плівки мають більш низькі значення ТЕ потужності, ніж невідпалені, що зв'язується з наявністю в останніх нерівноважного стану.
5. Результати запропонованої роботи становлять практичний інтерес, оскільки можуть бути використані для поліпшення ТЕ параметрів плівок Bi_2Te_3 , вирощених методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела.

Робота підтримувалася Державним фондом фундаментальних досліджень України (грант # UU 42/006 2011).

Література

1. Голдсמיד Г. Применение термоэлектричества / Г. Голдсמיד // (Физматлит, Москва, 1963), С. 320.
2. Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press (Boca Raton, London, New York, Washington, 1995), P. 701.
3. Fleurial J.P., Gailliard L., Triboulet R., Scherrer H., Scherrer S. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride – Part I: Experimental characterization. J. Phys. Chem. Solids, V. 49, N. 10, P. 1237-1247 (1988).
4. Huang H., Luan W.-L., Tu Sh-T. Influence of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride films grown via radio frequency magnetron sputtering. Thin Solid Films, V.517, №13, P 3731–3734 (2009).
5. Taylor A., Mortensen C., Roster R., Nguyen N., Jonson D. C. Vapor Annealing as a Post-Processing Technique to Control Carrier Concentrations of Bi_2Te_3 Thin Films. J. Electron. Mater., V.39, №9, P 1981–1986 (2010).
6. Zheng Z.-H., Fan P., Lang G.-X., Zhang D.-P., Cai X.-M., Chen T.-B. Annealing temperature influence on electrical properties of ion beam sputtered Bi_2Te_3 thin films. J. Phys. Chem. Solids, V. 71, P. 1713–1716 (2010)
7. Jeon S., Oh M., Jeon H., Hyun S., Lee H. Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth-tellurium thin films deposited by co-sputtering. Microelectronic Engineering, V. 88, № 5, P. 541–544 (2011).
8. Zou H., Rowe D.M., Williams S.G.K. Peltier effect in a co-evaporated $Sb_2Te_3(P)$ - $Bi_2Te_3(N)$ thin film thermocouple. J. Appl. Phys, V. 408, P. 270-274 (2002).
9. Zheng Z. H., Fan P., Chen T. B., Cai Z. X., Lui P. J, Zhang D. P., Cai X. M. Optimization in fabricating bismuth telluride thin films by ion beam sputtering deposition. Thin Solid Films, V. 520.– P. 5245–5248 (2012).
10. Budnik A. V., Rogacheva E. I., Pinegin V. I., Sifatov A. Yu., Fedorov A. G. Effect of Initial Bulk Material Composition on Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Thin Films. J Electron. Mater. (2013) doi: 10.1007/s11664-012-2439-1
11. Получение и некоторые свойства пленок твердых растворов системы $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. / З.М. Дашевський, Т.М. Ерусалимская, Я.А. Каллер [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы, Т. 13, №6, С. 963 -965 (1977).

Надійшла до редакції 27.05.2013