

УДК 537.322; 539.23

О.І. Рогачова¹, О.В. Будник¹, О. Г. Федоров², С.І. Кривоногов³,
П.В. Матейченко³

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Проспект Леніна 60,
Харків, 61001, Україна;

³Інститут монокристалів НАН України, просп. Леніна, 60, Харків,
61001, Україна

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛІВОК $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, ОТРИМАНИХ ТЕРМІЧНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ У ВАКУУМІ ІЗ ОДНОГО ДЖЕРЕЛА

Досліджено механізм вироцування, мікроструктура й кристалічна структура тонких плівок Bi_2Te_3 із товщинами $d = 28 - 620$ нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки на скляні підкладки використовуючи методи рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії й атомної силової мікроскопії. Отримані тонкі плівки були полікристалічними, володіли p -типом провідності й не містили інших фаз, крім Bi_2Te_3 . Показано, що зі збільшенням товщини плівок розмір кристалітів збільшується до $\sim 700\text{-}800$ нм. Установлено, що переважним напрямком росту кристалітів є напрямок $[0\ 0\ 1]$, відповідно до напрямку тригональної осі C_3 у гексагональній ґратці. Зі збільшенням товщини плівок понад $\sim 200\text{-}250$ нм поряд з відбиванням від площин $(0\ 0\ 1)$ з'являються відбивання від інших площин, що свідчить про деяку розорієнтацію кристалітів. Отримані результати показують, що, використовуючи простий і недорогий метод термічного випаровування з одного джерела й оптимальні технологічні параметри, можна одержати тонкі плівки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ досить високої якості.

Ключові слова: телурид вісмуту, термічне випаровування, тонка плівка, товщина, структура, напрямок росту.

The growth mechanism, microstructure, and crystal structure of thin Bi_2Te_3 films with thicknesses $d = 28 - 620$ nm prepared by thermal evaporation of stoichiometric Bi_2Te_3 crystals in vacuum onto glass substrates were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and atomic force microscopy. The obtained thin films were polycrystalline, exhibited p -type conductivity and did not contain any other phases except for Bi_2Te_3 . It was shown that with increasing film thickness, the crystallite size increased up to $\sim 700\text{-}800$ nm. It was established that the preferential orientation of crystallite growth was $[0\ 0\ 1]$ direction corresponding to a trigonal axis C_3 in hexagonal lattice. When the film thickness exceeded $\sim 200\text{-}250$ nm, along with reflections from $(0\ 0\ 1)$ planes, reflections from other planes appeared, which indicated a certain disorientation of crystallites. The results obtained show that using a simple and inexpensive method of thermal evaporation from a single source and choosing optimal technological parameters, one can grow thin $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ films of sufficiently high quality.

Key words: bismuth telluride, thermal evaporation, thin film, thickness, structure, growth orientation.

Вступ

Напівпровідникова сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на його основі належать до кращих і найбільш широко використовуваних при виробництві різного роду охолоджуючого обладнання низькотемпературних термоелектричних (ТЕ) матеріалів [1-4]. Зростаючий інтерес до низькорозмірних наноструктур на основі телуриду вісмуту [5-7] стимулює проведення детальних досліджень властивостей зазначених матеріалів у тонкоплівковому стані й встановлення кореляції між технологічними параметрами, структурою й ТЕ характеристиками. В останні роки інтерес до дослідження кристалів і тонких плівок Bi_2Te_3 ще більш підсилюється після відкриття нових унікальних фізичних об'єктів – топологічних ізоляторів. Було встановлено, що Bi_2Te_3 має властивості 3D топологічних ізоляторів, що підсилило інтерес до дослідження тонких плівок Bi_2Te_3 , в яких внесок поверхневого шару в провідність збільшується в порівнянні з об'ємними кристалами, даючи можливість виявити специфіку топологічних об'єктів [8-10]. З'явилися роботи, у яких вказувалося на зв'язок топологічних і ТЕ властивостей і на можливість використання цього для пошуку принципово нових шляхів підвищення ТЕ ефективності [11-19].

Bi_2Te_3 кристалізується в ромбоєдричній структурі (пр. гр. $R3m-D_{3d}^5$) [2,4]. Часто для опису структури Bi_2Te_3 використовують не ромбоєдричну, а гексагональну елементарну комірку, параметри якої відповідають $a = 0.4386$ нм і $c = 3.0497$ нм [2,4]. Структуру формують п'ятишарові пакети (квінтети) – $Te^1 - Bi - Te^2 - Bi - Te^1$ (індекси 1 і 2 позначають різні положення атомів Te у кристалічній ґратці), перпендикулярні осі симетрії третього порядку (тригональна вісь C_3 у гексагональній ґратці). У межах кожного шару однакові атоми розміщено в гексагональну плоску ґратку, утворюючи щільне гексагональне упакування з атомами, що лежать нижче наявних шарів. Хімічний зв'язок у межах квінтетів — переважно ковалентно-іонний, а між квінтетами діють слабкі сили Ван-Дер-Ваальса. Це визначає низьку механічну міцність, легке сколювання зразків по площині спайності (перпендикулярної осі C_3 кристала) і значну анізотропію всіх фізичних властивостей монокристалів Bi_2Te_3 .

Bi_2Te_3 має в системі $Bi - Te$ вузьку область гомогенності (59.75 – 60.2 at.% Te за 770 К [20]). Стехіометричний Bi_2Te_3 (60.0 at.% Te) виявляє p -тип провідності у зв'язку з наявністю антиструктурних дефектів $BiTe$.

Плівки Bi_2Te_3 одержують різними методами: термічним випаровуванням у вакуумі з одного джерела [21-30], термічним співвипаровуванням із двох джерел [31-33], гарячої стінки [34-36], квазізамкнутого об'єму [37], іонно-променевою осадженням [38], магнетронним розпиленням [26,39], молекулярно-променевою епітаксією [27-29,40], рідкофазною епітаксією [30], хімічним осадженням з парової фази металоорганічних сполук [41], лазерним напилюванням [42-44], вибуховим випаром [45] і т.д. Як підкладки використовують і аморфні, так і кристалічні матеріали. Було встановлено, що на аморфних підкладках (скло [21-26,39], SiO_2 [34-36], каптон [35,31]), плівки ростуть за острівковим механізмом, у той час, як на кристалічних підкладках (BaF_2 [27], кремній [34, 28, 36, 40], сапфір [29]) може мати місце як острівковий [27], так і пошаровий ріст [27-29]. Механізм росту й морфологія плівок, розмір зерна, їх кристалографічна орієнтація залежать від методу одержання плівок і технологічних параметрів.

Для анізотропних матеріалів, до яких належить Bi_2Te_3 , транспортні властивості значно залежать від напрямку в кристалі. Наприклад, в [39] повідомлялося, що в плівках Bi_2Te_3 переважний ріст (001) площин призводить до більш високих значень електропровідності,

рухливості носіїв заряду й коефіцієнта Зеебека порівняно з переважаючим ростом (015) площин. Тому під час вирощування плівок важливо знати й контролювати напрямок переваж росту.

Механізм росту й структура тонких плівок Bi_2Te_3 , вирощених методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела на скляні підкладки були досліджені в незначній кількості робіт [23-25]. У роботі [23], автори якої не вказують температуру підкладки, методом рентгенографічного аналізу було встановлено, що в плівках з товщинами $d = 36 - 330$ нм, осаджених на скляні підкладки, наявна переважна орієнтація кристалітів уздовж напрямку [015], хоча при збільшенні товщини плівки на рентгенограмах з'являються додаткові піки, що вказують на часткову розорієнтацію зерен. У роботі [24], методом рентгенографічного аналізу досліджувалася структура плівок Bi_2Te_3 , що мають постійну товщину ($d = 100$ нм), але осаджених на скляні підкладки, нагріті до різних температур ($T_s = 303 - 573$ К). Автори встановили, що для всіх значень T_s переважний напрямок росту відповідає напрямку [015], хоча й наявна деяка розорієнтація зерен відносно цього напрямку. Зауважимо, що в роботах [23, 24] не використовувався відпал плівок, що поліпшує якість їх структури, і, можливо, у результаті цього розмір кристалітів D у плівках був малий ($D = 15 - 45$ нм). Автори роботи [25] досліджували досить товсті плівки Bi_2Te_3 ($d = 170 - 342$ нм) і застосовували відпал за $T = 443$ К упродовж 1 години. Вони повідомили про те, що плівка товщиною $d = 342$ нм має переважну орієнтацію росту в напрямку [015], що проявляється досить добре тільки після відпалу. Розмір зерна з ростом товщини плівки від 170 до 342 нм збільшувався від 60 до 160 нм. Таким чином, у наявних роботах з вивчення плівок Bi_2Te_3 , отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 на скляні підкладки, автори, ґрунтуючись на результатах рентгенівської дифрактометрії, повідомляють тільки про переважну орієнтацію в напрямку [015]. Виникає запитання про можливість одержання іншої переважної орієнтації – [001] – яка є, як відзначалося вище, бажанішою з погляду можливості одержання більш високих значень ТЕ добротності.

Мета роботи – провести більш детальне комплексне дослідження мікроструктури й кристалічної структури тонких плівок Bi_2Te_3 , отриманих шляхом термічного випаровування у вакуумі кристалів стехіометричного теллуриду вісмуту з наступною конденсацією на скляні підкладки.

Методика експерименту

Як шихту для одержання тонких плівок використовували полікристал Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки з р-типом провідності. Синтез кристала здійснювали методом прямої сплавки Bi і Te високого ступеня чистоти (99.999 at.% основного компонента) в евакуйованих кварцових ампулах за температури (1020 ± 10) К упродовж 5 – 6 годин і наступного відпалу за 670 К упродовж 300 годин.

Плівки товщиною $d = 28 - 620$ нм були вирощені методом термічного випаровування у вакуумі ($\sim 10^{-5}$ Па) полікристала Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки й наступної конденсації на плоскі скляні підкладки, нагріті до температури $T_s = 500$ К. Швидкість конденсації становила 0.1 – 0.3 нм/с. Перед напилюванням підкладку послідовно очищали соляною кислотою, дистильованою водою й 95% спиртом. Вирощені плівки відразу після напилювання у тій же вакуумній камері зазнавали відпалу за температури $T = 500$ К упродовж 1 години. Для одночасного одержання декількох плівок різної товщини d в одному технологічному процесі на

різних відстанях від джерела встановлювалися три тримачі підкладок. Раніше нами було показано [21, 22], що властивості тонких плівок Bi_2Te_3 суттєво залежать від стехіометрії вихідного кристала, температури підкладки T_S , наявності або відсутності відпалу, температури відпалу, на основі чого було визначено зазначені вище технологічні параметри, відповідні до максимальних значень ТЕ потужності $P = S^2\sigma$ (S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність).

Товщина й шорсткість плівок, а також швидкість конденсації контролювалися кварцовим резонатором. Калібрування резонатора для товщин плівок, менших за $d \sim 100$ нм, здійснювалися з використанням рентгенівських дифрактограм малого кута розсіювання шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифракційних картин. За товщин шарів $d < 100$ нм поблизу первинного пучка спостерігається інтерференційна рентгенівська дифракція – осциляції Кісінга, за періодом яких можна визначити товщину плівки з точністю до 0.5 нм. Чисельне моделювання здійснювалося з використанням формул Френкеля. Для підгонки розрахункової кривої до експериментальної незалежно варіювалися два параметри: товщина й шорсткість плівки. Для більших товщин ($d > 100$ нм) кварцовий резонатор калібрувався з використанням інтерферометра МІІ-4.

Хімічний склад, ступінь гомогенності й морфологія плівок вивчалися методом електронного зондового аналізу з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), що обладнаний енергодисперсійним рентгенівським спектрометром X-max N 50. Морфологія поверхні плівок досліджувалася також за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT. Кристалічна структура, фазовий склад і напрямок переважного росту плівок визначалися методами рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням $\text{Cu } K_\alpha$ – випромінювання.

Результати експерименту

На рис. 1, а наведено дифрактограму полікристала Bi_2Te_3 , який використовувався як шихта для одержання тонких плівок. Усі лінії на дифрактограмі відповідали значенням, наведеним у стандартах ASTM для Bi_2Te_3 (№ 15-863) [46], ніяких додаткових фаз виявлено не було.

На рис. 1, б-з наведено дифрактограмми тонких плівок різної товщини, отриманих за оптимальних технологічних параметрів. Плівки мають чітко виражену кристалічну структуру й усі дифракційні піки відповідають сполучі Bi_2Te_3 , піків від інших фаз не виявлено. Для демонстрації впливу технології виготовлення плівок на їх фазовий склад й структуру на рис. 2 наведено рентгенограми плівок ($d = 250$ нм), отриманих за температури підкладки $T_S = 320$ К без застосування відпалу (рис. 2, а) і за температури підкладки $T_S = 500$ К із застосуванням відпалу протягом однієї години за 500 К (рис. 2, б), тобто виготовлених за методикою, що використовується у нашій роботі. Можна побачити, що в першому випадку плівка має структуру, близьку до аморфної, зі слабо вираженими дифракційними піками й у плівці містяться додаткові фази - Te й Bi_3Te_4 . У зв'язку із цим можна припустити, що через більший порівнянно з вісмутом парціальний тиск пари Te на початкових стадіях напилювання плівки, на підкладці може виникнути надлишок телуру. Оскільки температура підкладки є досить низькою ($T_S = 320$ К), інтенсивного повторного випаровування атомів Te не відбувається й частина атомів Te виділяється в другу фазу. У дальшому формуванні плівки дефіцит атомів Te може призвести до утворення фази Bi_3Te_4 . Значна інтенсивність піка, що відповідає площині (0 1 5), свідчить про переважне формування в плівці гексагональних пластин з відповідною текстурою.

Як видно з рис. 1, б-д, у плівках з товщинами d , меншими ніж $d \sim 140$ нм, інтенсивність піків (003), (006), (0015), (0018) і (0021) збільшується більше ніж у два рази порівняно з об'ємним кристалом, за практично повного зникнення піків, що відповідають іншим кристалографічним площинам. Істотне збільшення інтенсивності піків, що відповідають цим площинам, у порівнянні з аналогічними піками дифрактограми порошку вихідної речовини вказують на наявність текстури в напрямку [001]. Для підтвердження наявності переважної орієнтації кристалітів уздовж напрямку [001] плівка товщиною $d = 85$ нм (рис. 1, с) була знята в стандартному режимі (у початковому положенні рентгенівський промінь спрямований перпендикулярно плівці), а потім цей же зразок було повернуто на кут 21.80° . Оскільки площини (0021) і (0120) перебувають під кутом 21.80° один до одного, у першому випадку спостерігається інтенсивний пік тільки від площини (0021), а в другому – тільки від площини (0120), що підтверджує наявність переважної орієнтації всіх зерен в одному напрямку [001].

Утворення текстури в напрямку [001] автори [35, 36] пояснюють особливістю росту Bi_2Te_3 на аморфних підкладках, які забезпечують більш високу поверхневу рухливість атомів напиленої речовини, у порівнянні з кристалічною підкладкою. Це дає можливість досить швидко досягти стану, близького до рівноважного, коли атоми напилюваної речовини займають найбільш термодинамічно вигідні позиції на підкладці, що сприяє утворенню текстури. Крім цього, особливості епітаксialного росту шаруватих структур з Ван-Дер-Ваальсовими зв'язками [36, 37] і відсутність обірваних зв'язків на поверхні підкладки [34] обумовлюють розташування шарів з Ван-Дер-Ваальсовими зв'язками уздовж площини плівки, що в свою чергу забезпечує орієнтацію кристалітів у перпендикулярному напрямку – напрямку [001] [37]. Сильна анізотропія швидкості росту забезпечує більш інтенсивне зростання кристалітів уздовж напрямків, перпендикулярних напрямку текстури, що сприяє швидкому зрощенню кристалітів між собою в площині плівки й швидкість росту плівок Bi_2Te_3 паралельно до поверхні підкладки виявляється в 5-8 разів вищою, ніж швидкість росту перпендикулярно до неї.

На дифрактограмах плівок з товщинами більше ніж $d \sim 140$ нм (рис. 1 е, є) поряд з рефlekсами (001) з'являються піки від кристалографічних площин, відмінних від (001), причому їх кількість зростає зі збільшенням товщини плівки. Це свідчить про наявність розорієнтації кристалітів і, очевидно, є наслідком росту густини дислокацій і нагромадження напруг. Проте інтенсивність піків (001) для всіх плівок майже не змінюється, що свідчить про відсутність істотної розорієнтації в напрямку текстури.

Дослідження тонких плівок методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 3) підтвердили, що плівки є полікристалічними та що включень другої фази в них не спостерігається. Зерна мали шестигранну форму (для наочності деякі зерна обведені пунктиром), та їх середній розмір збільшувався зі збільшенням товщини плівки (рис. 4), що добре узгоджувалося з результатами АСМ. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії як при скануванні уздовж поверхні зразка, так і в режимі зондування від точки до точки показали, що всі плівки характеризувалися високим ступенем однорідності та в межах похибки методу можна було говорити про відповідність сполуки вихідного полікристала і вирощених плівок.

На рис. 5 показано дані атомної силової мікроскопії. На отриманих профілограмах чітко видні окремі кристаліти, які мають в основному шестигранну форму, що вказує на їх орієнтацію в напрямку [001], перпендикулярному поверхні плівки, що добре узгоджується як з результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 1), так і з даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 3).

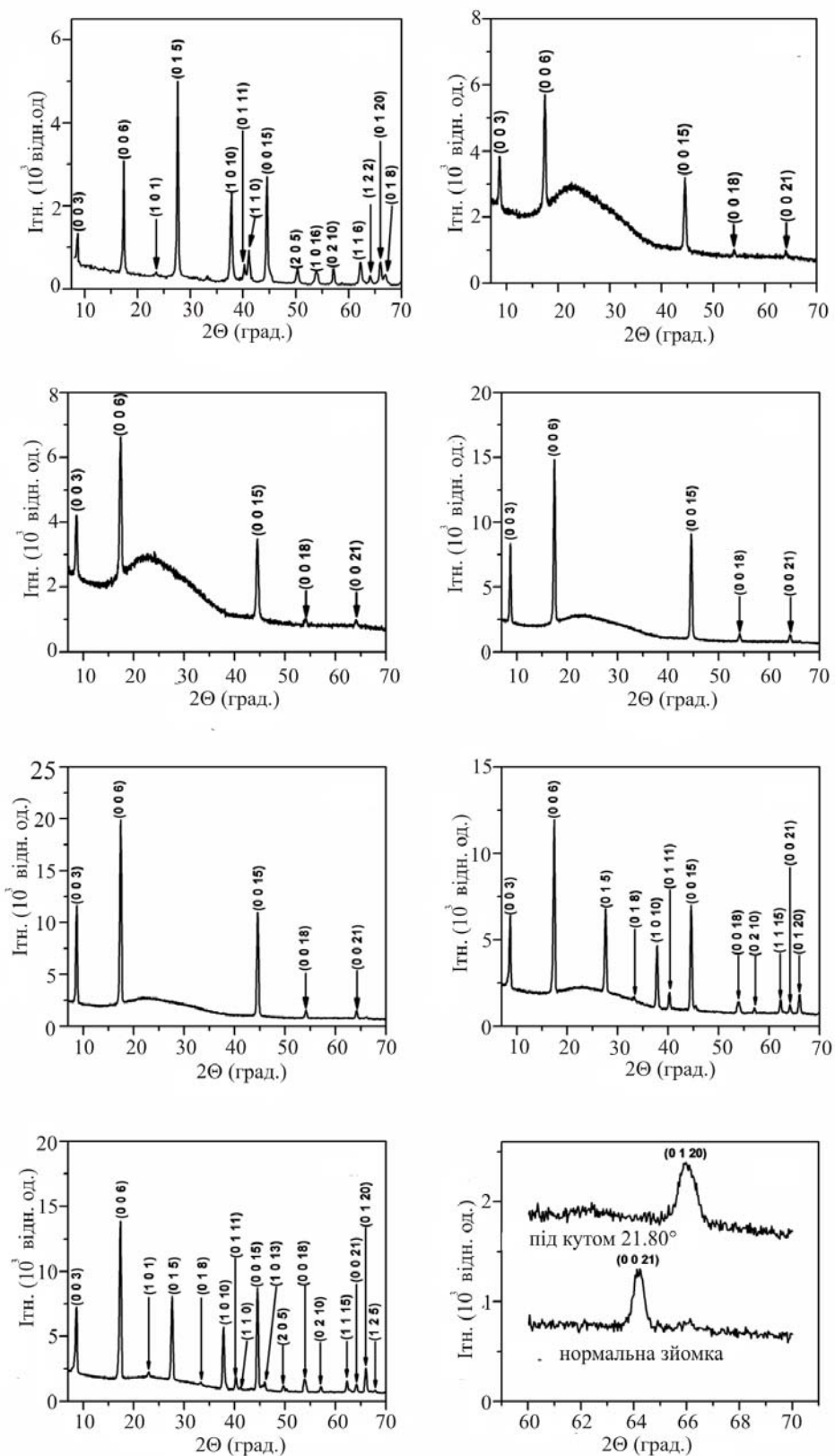


Рис.1. Дифрактограми порошку Bi₂Te₃ (а) і плівок (б-з) різної товщини d: 38 нм (б), 45 нм (в), 85 нм (г), 140 нм (д), 370 нм (е), 620 нм (ж). з: плівка з d = 85 нм знята в стандартному режимі (рентгенівський промінь перпендикулярний плівці) із поворотом плівки на кут 21.80° (див. текст).

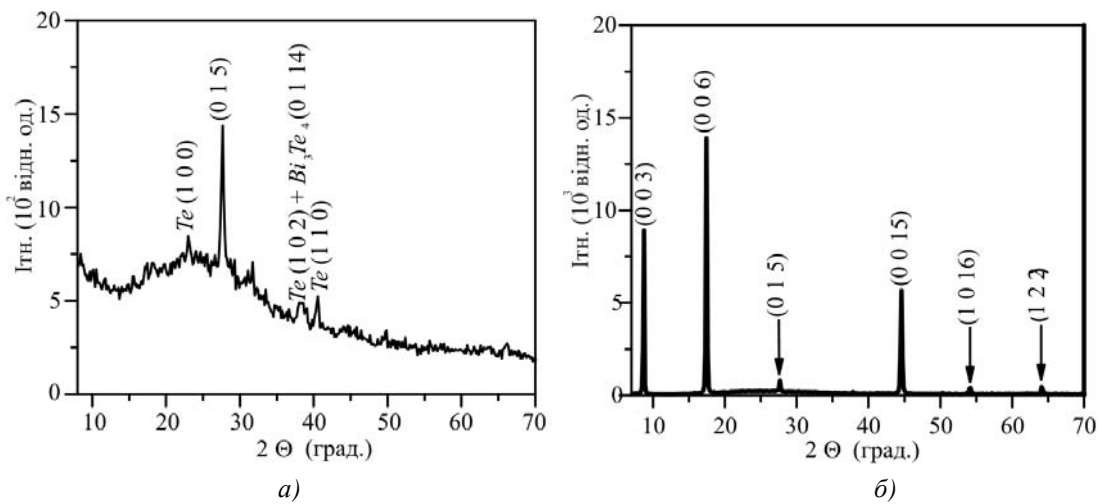


Рис. 2. Дифрактограми плівок Bi_2Te_3 з товщинами $d = 250$ нм, отримані за температура підкладки $T_S = 320$ К без застосування відпалу (а) і за $T_S = 500$ К із застосуванням відпалу за 500 К упродовж однієї години (б).

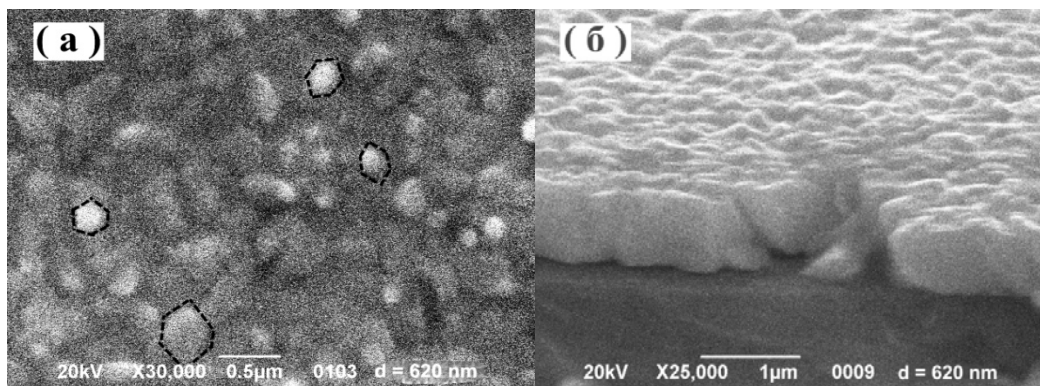


Рис. 3. Знімки поверхні плівки Bi_2Te_3 товщиною $d = 620$ нм, отримані методом скануючої електронної мікроскопії за нормальної зйомки (а) і зйомки під кутом $\sim 70^\circ$ (б).

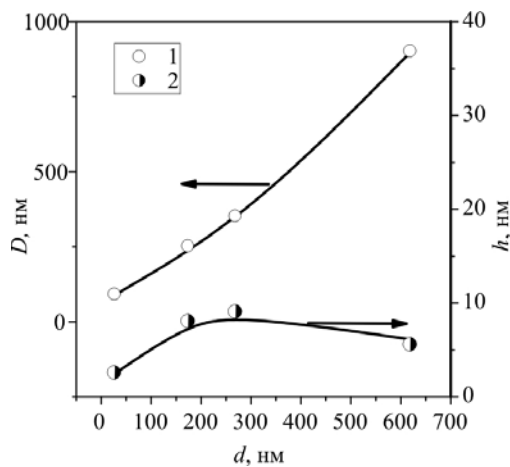


Рис. 4. Залежності розміру зерна D і шорсткості h від товщини d тонких плівок р- Bi_2Te_3 ; 1 - розмір зерна D , 2 – шорсткість h .

Розмір кристалітів D , оцінений двома методами – СЕМ і АСМ, – практично збігається й помітно збільшується з ростом товщини плівок, досягаючи в найбільш «товстій» з досліджуваних плівок ($d = 620$ нм) величини $D \sim 850$ нм (рис. 4). Шорсткість плівок h зі збільшенням їх товщини d спочатку зростає (до $d \sim 200 - 250$ нм), після чого спостерігається тенденція до зниження h (рис. 4).

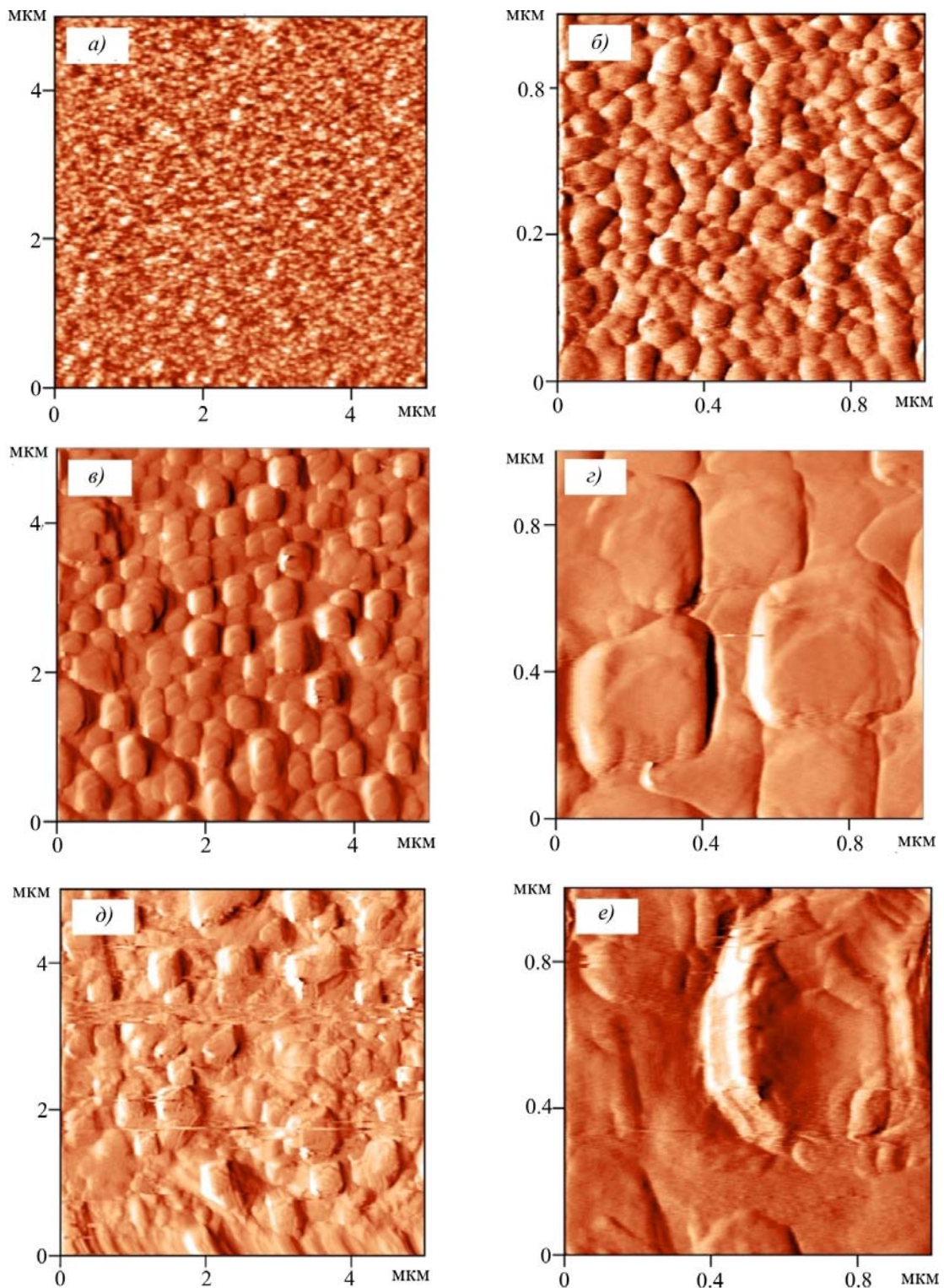


Рис. 5. АСМ профілограми поверхні плівок Bi₂Te₃ з товщинами $d = 28$ нм: 5×5 мкм (а) і 1×1 мкм (б); $d = 175$ нм: 5×5 мкм (в) і 1×1 мкм (г); $d = 270$ нм: 5×5 мкм (д) і 1×1 мкм (е).

Висновки

Здійснено комплексне дослідження з використанням методів рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії й атомної силової мікроскопії механізму росту, мікроструктури й кристалічної структури тонких плівок Bi_2Te_3 з товщинами $d = 28 - 620$ нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки на скляні підкладки, нагріті до температури $T_S = 500$ К, і підданих наступному відпалу за 500 К.

Встановлено, що як вихідний кристал, так і всі отримані тонкі плівки володіють p -типом провідності та не містять інших фаз, крім Bi_2Te_3 .

Показано, що отримані плівки є полікристалічними; зі збільшенням товщини плівок розмір зерна D збільшується до $D \sim 850$ нм, а шорсткість h зростає зі збільшенням товщини плівки до $\sim d \sim 200-250$ нм, після чого помітна тенденція до зниження.

Встановлено, що переважним напрямком росту кристалітів є напрямок [001], відповідно до напрямку осі C_3 кристала (у гексагональному представленні). Зі збільшенням товщини плівок понад $d \sim 200-250$ нм поряд з відбиванням від площин (001) з'являються відбивання від інших площин, що свідчить про деяку розорієнтацію кристалітів.

Отримані результати показують, що, використовуючи простий і недорогий метод термічного випаровування з одного джерела й оптимальні технологічні параметри, можна одержати тонкі плівки p - Bi_2Te_3 досить високої якості.

Робота виконана за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і гранту CRDF № UKP2-7074-KK-12.

Література

1. L.I. Anatyshuk, Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, (Kyiv: Naukova Dumka, 1979).
2. H. Scherrer, S. Scherrer, Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution (CRC Handbook of thermoelectric Edited by D.M. Rowe, 1995), P. 213-223.
3. L.E. Bell. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science 321, 1457 (2008).
4. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Semiconducting thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972 (in Russian).
5. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, Phys. Rev. B 47, 12727 (1993).
6. M.S. Dresselhaus, Yu-Ming Lin, T. Koga, S.B. Cronin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, In Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, edited by T.M. Tritt, (Academic Press, San Diego, CA, 2001), pp. 1-121.
7. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature 413, 597 (2001).
8. L. Fu, C. L. Kane Topological insulators with inversion symmetry, Phys Rve. B 76, 045302 (2007).
9. L. Muchler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, Topological insulators and thermoelectric materials, Phys. Status Solidi RRL 7, 91 (2013).
10. D. Culcer, Transport in thtttdimensionaltopologicalinsulators:Theoryandexperiment,Physicae.44, №8, 860(2012).
11. D. Teweldebrhttpv.Goyal,M.Rahman,anda.Balandin,Appl.Phys.Lett.96,053107(2010).

12. Y.S.Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, and J. Cava, *Phys. Rev. B* 79, 195208 (2009).
13. Y. L. Chen, Z. K. Liu, J. G. Analytis, J. -H. Chu, H. J. Zhang, B. H. Yan, S. -K. Mo, R. G. Moore, D. H. Lu, *Phys. Rev. Lett.* 105, 266401 (2010).
14. P. Ghaemi, R. S. K. Mong, and J. Moore, *Phys. Rev. Lett.* 105, 166603 (2010).
15. O. A. Tretiakov, Ar. Abanov, and J. S. Inosova, *Appl. Phys. Lett.* 99, 113110 (2011).
16. Y. Sun, H. Cheng, S. Gao, Q. Liu, Z. Sun, C. Xiao, C. Wu, S. Wei, and Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 20294 (2012)
17. Z. Fan, J. Zheng, H. -Q. Wang, and J. -C. Zheng, *Nanoscale research letters* 7, 570 (2012).
18. R. Takahashi and S. Murakami, *Semicond. Sci. Technol.* 27, 124005 (2012).
19. L. Müchler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, and C. Felser, *Phys. Stat. Solidi* 17, 91 (2013).
20. R. F. Brebrick, *Homogeneity ranges and the 2-pressure along the three-phase curves for Bi₂Te₃(c) and a 55–58 at. % Te, peritectic phase*, *J. Phys. Chem. Sol.* 30, № 3, 719, (1969).
21. A. V. Budnik, E. I. Rogacheva, V. I. Pinegin, A. Yu. Sipatov, A. G. Fedorov, Effect of Initial Bulk Material Composition on Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Thin Films, *J Electron. Mater* 42, № 7, 1324 (2013).
22. A. V. Budnik, E. I. Rogacheva, A. Yu. Sipatov, Effect of fabrication technique on the structure and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films, *J. Thermoelectricity* 4, 19 (2013).
23. R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, Structural characterization of thermally evaporated Bi₂Te₃ thin films, *J. Phys. Chem. Solids* 68, № 1, 111 (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.09.014>
24. B. Jariwala, D. V. Shah, V. Kheraj, Substrate temperature effect on structural properties of Bi₂Te₃ thin films, *J. Nano- Electron. Phys.* 3, 101 (2010).
25. F. S. Bahabri Investigation of the Structural and Optical Properties of Bismuth Telluride (Bi₂Te₃) Thin Films. *Life Science Journal* 9, N1, 290 (2012).
26. Y. Deng, H. Liang, Y. Wang, Z. Zhang, M. Tan, J. Cui Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films, *Journal of Alloys and Compounds* 509, №. 18, 5683 (2011).
27. J. Numus, H. Bottner, H. Beyer, A. Lambrecht Epitaxial Bismuth telluride Layers grown on (111) barium fluoride substrates suitable for Mqw-growth, 18th International conference on Thermoelectrics, 696 (2000).
28. J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C. M. Schneider, D. Grützmacher, MBE growth optimization of topological insulator Bi₂Te₃ films, *Journal of Crystal Growth* 324, № 1, 115 (2011).
29. J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, I. M. Vishik, Y. Ma, Z. X. Shen, Intrinsic Ultrathin Topological Insulators Grown via MBE Characterized by in-situ Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 101, 013118 (2012).
30. Boulanger C. Thermoelectric material electroplating: a historical review // *J. Electron. Mater.* - 2010. - V. 39. - P. 1818-1827.
31. L. M. Goncalve, C. Couto, P. Alpuim, A. G. Rolo, F. Völklein, J. H. Correia, Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation, *Thin Solid Films* 518, № 10, 2816 (2010).
32. Luciana W. da Silva, Massoud Kaviany, Ctirad Uher, Thermoelectric performance of films in the bismuth–tellurium and antimony–tellurium systems, *J. Appl. Phys.* 97, № 11, 1 (2005).
33. H. Zou, D. M. Rowe, S. G. K. Williams, Peltier effect in a co-evaporated Sb₂Te₃(P)-Bi₂Te₃(N) thin film thermocouple, *J. Appl. Phys.* 408, № 1-2, 270 (2002).

34. J. C. Tedenac, S. Dal Corso, A. Haidoux, S. Charar, B. Liautard, Growth of Bismuth Telluride Thin Films by Hot Wall Epitaxy, Thermoelectric Properties, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 545, 93 (1998). DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-545-93>
35. M. Ferhat, J. C. Tedenac, J. Nagao, Mechanisms of spiral growth in Bi_2Te_3 thin films grown by the hot-wall-epitaxy technique, Journal of Crystal Growth 218, № 2-4, 250 (2000). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00582-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00582-0)
36. M. Ferhat, B. Liautard, G. Brun, J.C. Tedenac, M. Nouaoura, L. Lassabatere, Comparative studies between the growth characteristics of Bi_2Te_3 thin films deposited on SiO_2 , Si(100) and Si(111), J. Cryst. Growth 167, 122, № 1-2, (1996).
37. O. Vigil-Galan, F. Cruz-Gandarilla, J. Fandino, F. Roy, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, Physical properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 films deposited by close space vapor transport, Semicond. Sci. Technol. 24, №2, 1 (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/24/2/025025>
38. Z.-H. Zheng, P. Fan, G.-X. Lang, D.-P. Zhang, X.-M. Cai, T.-B. Chen, Annealing temperature influence on electrical properties of ion beam sputtered Bi_2Te_3 thin films, J. Phys. Chem. Solids. 71, № 12, 1713 (2010).
39. Y. Deng, Zh. Zhang, Y. Wang, Y. Xu, Preferential growth of Bi_2Te_3 films with a nanolayers structure: enhancement of thermoelectric properties induced by nanocrystal boundaries, J Nanopart. Res. 14, 775 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-012-0775-y>
40. J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C.M. Schneider, D. Grutzmacher, MBE growth optimization of topological insulator Bi_2Te_3 films, J. Crystal Growth 324, № 1, 115 (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.03.008>
41. A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, Elaboration of Bi_2Te_3 by metal organic chemical vapor deposition, Thin Solid Films 303, № 1-2, (1997).
42. A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thin films, Thin Solid Films 280, № 1-2, 61 (1996).
43. Li Bassi, A. Bailini, C. S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, and C. E. Bottani, Thermoelectric properties of $Bi-Te$ films with controlled structure and morphology, J. Appl. Phys. 105, № 12, 124307 (2009).
44. R. S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 -based thermoelectric thin films, J Appl Phys 94, №6, 3907 (2003).
45. F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kessler, Transport properties of flash-evaporated $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ films I: Optimization of film properties, Thin Solid Films 187, №2, 253 (1990).
46. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Phthtdelphia, PA: ASTM, 1967).

Надійшла до редакції 16.04.2015