

УДК 539.234; 537.322; 544.62; 549.321.33

Будник А.В., Рогачева Е.И., Сипатов А.Ю.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина

---

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Bi_2Te_3$

---

В ряде работ указывалось на значительное увеличение термоэлектрической (ТЭ) добротности тонких пленок  $Bi_2Te_3$  под действием отжига, однако практически отсутствуют работы по влиянию отжига на ТЭ свойства и структуру пленок  $Bi_2Te_3$ , полученных методом термического испарения в вакууме из одного источника. В данной работе исследовались неотожженные и отожженные при 500 К в течение 1 часа тонкие пленки  $Bi_2Te_3$  толщиной  $d \sim 200$  нм, полученные методом термического испарения в вакууме из одного источника при использовании различных составов исходной шихты (60 и 62.8 ат.% Те) и различных температур подложки ( $T_{sub} = 320 - 500$  К). Показано, что вне зависимости от состава исходной шихты и температуры подложки, отжиг способствует улучшению совершенства структуры пленок  $Bi_2Te_3$  и образованию выраженной текстуры, однако в отличие от пленок, выращенных из шихты с 60 ат.% Те, ТЭ мощность  $P$  пленок, полученных из шихты с избытком Те, снижается. Определены оптимальные параметры выращивания пленок  $Bi_2Te_3$ , позволяющие получить максимальные значения  $P$ , сопоставимые с ТЭ мощностью пленок, полученных более дорогими и трудоемкими методами.

**Ключевые слова:** теллурид висмута, пленка; отжиг, структура, термоэлектрические свойства.

*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, structure, thermoelectric properties.

### Введение

Полупроводниковое соединение  $Bi_2Te_3$  и твердые растворы на его основе являются одними из лучших низкотемпературных термоэлектрических (ТЭ) материалов, обладающих ТЭ добротностью  $Z$  в пределах  $1.0 - 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [1-3]. Эти материалы нашли широкое применение

при создании холодильников, температурных и ИК датчиков, а также других ТЭ приборов.

Широкие перспективы практического применения низкоразмерных структур привлекают внимание к исследованию теллурида висмута в тонкопленочном состоянии. Пленки  $Bi_2Te_3$  получают различными методами: молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), магнетронного напыления, горячей стенки, жидкофазной эпитаксии, лазерного испарения, термического испарения из двух источников и т.д. [4-10].

Известно [4-9], что отжиг оказывает существенное влияние на ТЭ свойства  $Bi_2Te_3$ . Благодаря рекристаллизации и гомогенизации во время отжига материал приближается к равновесному состоянию, повышается степень совершенства кристаллической структуры, увеличивается размер зерен и уменьшается ширина их границ, формируется ярко выраженная текстура. Эти процессы особо важны при изготовлении пленок теллурида висмута, склонных к образованию концентрационных неоднородностей во время кристаллизации, что приводит к возникновению дополнительных антиструктурных дефектов и росту концентрации основных носителей заряда [4-10]. С другой стороны, высокотемпературный отжиг может привести к активизации процессов реиспарения теллура, нарушающих стехиометрию пленки и вызывающих образование дополнительного количества дефектов.

Следует отметить также, что положительное воздействие отжига на ТЭ и гальваномагнитные свойства пленок  $Bi_2Te_3$  существенно зависит от методов напыления. Так, для пленок, полученных методом магнетронного напыления из одного источника, наблюдается лишь незначительный рост ТЭ мощности  $P$  (на  $\sim 20\%$ ) [4], в то время как для пленок, полученных с использованием МЛЭ,  $P$  увеличивается почти в 4 раза. При этом во всех работах отмечается появление ярко выраженной текстуры и увеличение размеров зерна в структуре отожженных пленок. В большинстве работ [4-6] пленки с наилучшими ТЭ свойствами были получены после отжига в течение 1 часа при температуре отжига  $T_a = 570$  К, хотя при использовании метода магнетронного напыления из двух источников [7] оптимальные параметры пленки наблюдались после 8 часов отжига при  $T_a = 470$  К. Это указывает на необходимость специального исследования влияния отжига для каждого метода выращивания пленок  $Bi_2Te_3$ .

Одним из простых, доступных и дешевых методов приготовления пленок теллурида висмута является метод термического испарения в вакууме из одного источника. По сравнению с другими, более технологически сложными методами, например МЛЭ, это требует значительно меньшего времени на изготовление одной пленки, что существенно при больших объемах производства. Однако основным его недостатком является ограниченный контроль процесса напыления, приводящий к образованию микронапряжений, концентрационных неоднородностей и дефектов в синтезируемых пленках. Применение отжига может, по крайней мере, частично устранить этот недостаток.

Объекты исследования – неотожженные и отожженные при температуре  $T_a = 500$  К в течение 1 часа тонкие пленки теллурида висмута толщиной  $d \sim 200$  нм, полученные методом термического испарения в вакууме из одного источника при использовании различных составов исходной шихты (60 и 62.8 ат.%  $Te$ ) и различных температур подложки ( $T_{sub} = 320 - 500$  К).

Цель работы – исследование влияния отжига на ТЭ свойства пленок  $Bi_2Te_3$ .

## Методика эксперимента

Поликристаллические образцы как стехиометрического состава (60.0 ат.%  $Te$ ), так и с избытком теллура (62.8 ат.%), используемые в качестве шихты для приготовления пленок,

были изготовлены путем прямого сплавления компонентов  $Bi$  и  $Te$  высокой степени чистоты (99.999 %). Исходные компоненты помещались в кварцевые ампулы, производилось их вакуумирование (до  $\sim 10^{-5}$  Па), затем проводился синтез при температуре 800 К с последующим отжигом при 670 К в течение 300 часов.

Пленки выращивали методом термического испарения шихты в безмасляном вакууме ( $10^{-5} - 10^{-6}$  Па) и последующей конденсации на стеклянные подложки, нагретые до температуры в интервале  $T_{sub} = 320 - 500$  К. Отжиг проводился непосредственно в установке, сразу после напыления пленки. Точность измерения температуры подложки  $T_{sub}$  составляла 5 %. Перед напылением подложки последовательно очищали кислотой, дистиллированной водой и спиртом. Толщина пленок  $d$  и скорость конденсации контролировалась с помощью откалиброванного кварцевого резонатора, расположенного рядом с подложками. Калибровка резонатора для пленок толщиной до 100 нм проводилась с использованием рентгеновских дифрактограмм малоуглового рассеяния для однослойных пленок путем сравнения экспериментальных и расчетных дифрактограм. Дифракционные кривые были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором на первичном пучке. Для подгонки расчетной кривой к экспериментальной независимо варьировались два параметра: толщина и шероховатость пленки. Точность определения  $d$  рентгенографическим методом была не ниже  $\sim 0.5$  нм. Калибровка резонатора для больших толщин ( $d > 100$  нм) проводилась с помощью интерферометра МИИ-4 с точностью  $\pm 10$  %. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальная и расчетная дифракционные кривые для пленки, толщиной 26 нм и шероховатостью 2 нм. Рентгенографический анализ массивных кристаллов и тонких пленок  $Bi_2Te_3$  проводили на установке ДРОН-2 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении в режиме  $\Theta - 2\Theta$ .

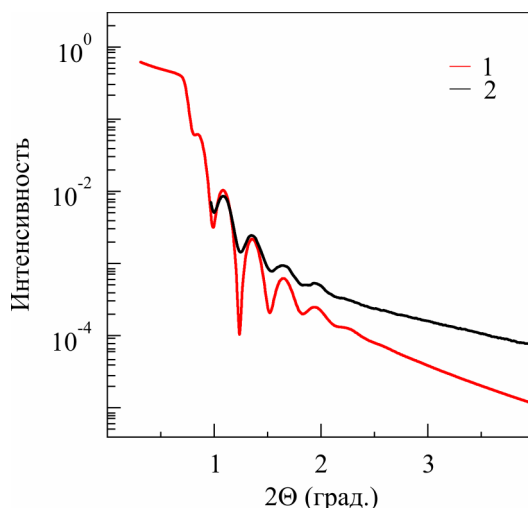


Рис. 1. Подгонка расчетной кривой (1) к экспериментальной (2) для пленки толщиной 26 нм и шероховатостью 2 нм.

Коэффициент Холла  $R_H$  и электропроводность  $\sigma$  измеряли методом постоянного тока и постоянного магнитного поля на поликристаллических образцах в форме параллелепипеда размерами  $3 \times 2 \times 10$  мм и пленочных образцах в форме двойного холловского креста размерами  $3 \times 1$  мм. Коэффициент Зеебека  $S$  определяли компенсационным методом относительно медных электродов. Погрешность измерения  $\sigma$ ,  $R_H$  и  $S$  не превышала  $\pm 5$  %. Холловские концентрации  $n_H(p_H)$  и подвижности  $\mu_H$  определяли по формулам для одного сорта

носителей заряда:  $n_H(p_H) = 1/e \cdot R_H$  (где  $e$  – заряд электрона) и  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$ . Все исследования проводили при комнатной температуре.

## Результаты и их обсуждение

Опираясь на результаты работ [4-9], нами вначале был проведен отжиг при температуре  $T_a \sim 570$  К, однако в условиях безмасляного вакуума это вызывало частичное испарение пленки. Об этом свидетельствовало отсутствие электрической проводимости, уменьшение толщины пленки, нарушение структуры, а также значительная неоднородность, заметная даже при визуальном исследовании пленки. Поэтому в качестве температуры отжига была выбрана максимальная температура ( $T_a = 500$  К), не вызывающая заметных нарушений структуры пленки.

Рентгеноструктурный анализ полученных пленок показал повышение степени совершенства структуры и увеличение размеров зерен под воздействием отжига (рис. 2).

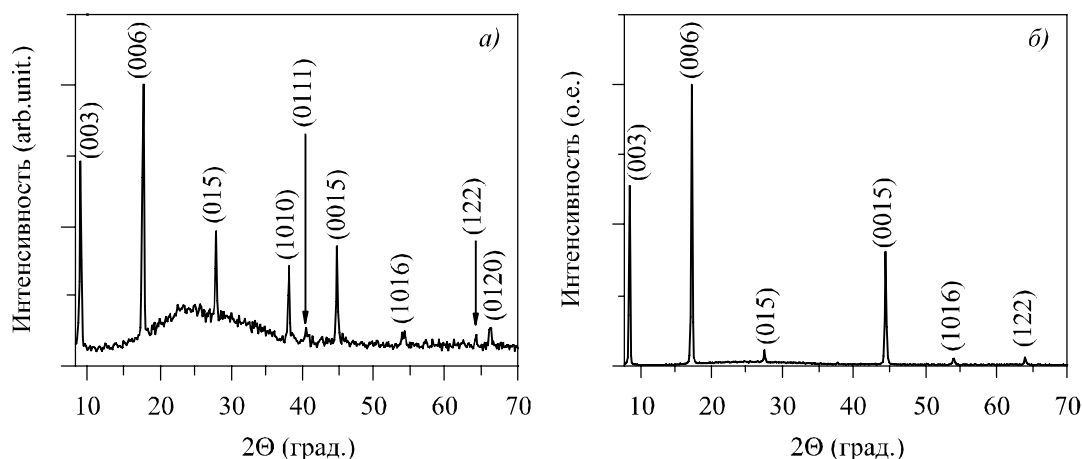


Рис. 2. Дифрактограммы пленок  $Bi_2Te_3$  (60 % ат. Те), полученных при  $T_{sub} = 500$  К: без отжига (а) и с отжигом при температуре  $T_a = 500$  К в течение 1 часа (б).

Для сравнения был выбран пик (006) как самый интенсивный пик, присутствующий на дифрактограммах как пленок, прошедших отжиг, так и полученных без применения отжига. Полуширина пика определялась при помощи программы NewProfile 3.4. Было установлено, что для пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, полуширина пика (006) на дифрактограммах пленок, прошедших отжиг, на  $\sim 40$  % меньше полуширины аналогичного пика в случае неотожженных пленок. Кроме этого, на дифрактограммах отожженных пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, фиксируется значительное увеличение интенсивностей пиков (003), (006), (0015), отвечающих кристаллографическому направлению (001), что может свидетельствовать об образовании текстуры в этом направлении.

Для установления влияния отжига на основные ТЭ свойства ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\mu_H$  и  $n_H(p_H)$ ) были получены зависимости соответствующих свойств от температуры подложки (рис. 3 – 7) для пленок, не подвергавшихся отжигу, и пленок, прошедших отжиг. Тип проводимости в неотожженных и отожженных пленках совпадал с типом проводимости исходных кристаллов, из которых изготавливались пленки: дырочная проводимость в стехиометрических кристаллах и электронная в кристаллах теллурида висмута с избытком теллура.

Таблица 1

Значение термоэлектрических параметров неотожженных пленок  
 и пленок, прошедших отжиг

Состав исходной шихты, ат. % Te		60		62.8	
$T_{sub}, K$		420	500	420	490
$S, \mu V/K$	до отжига	90	147	-97	-93
	после отжига	146	167	-175	-69
$\sigma, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	до отжига	456	357	272	387
	после отжига	640	603	21	363
$\mu_H, \text{cm}^2/\text{B}\cdot\text{c}$	до отжига	53	71	22	49
	после отжига	131	436	84	25
$n_H(p_H), 10^{19} \text{cm}^{-3}$	до отжига	5	3	79	4
	после отжига	3	1	2	9
$P, 10^{-4} \text{Bт}/\text{K}^2\cdot\text{м}$	до отжига	4	8	26	34
	после отжига	14	18	6	17

Как видно из рис. 3 а, в случае пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, вне зависимости от температуры подложки отжиг способствует повышению  $S$ , очевидно, вызванному снижением  $p_H$  (рис. 6 а). Это можно объяснить улучшением совершенства кристаллической структуры и увеличением размеров зерен, приводящих к снижению концентрации антиструктурных дефектов – основной причине высоких концентраций носителей заряда в пленках  $Bi_2Te_3$  [1]. Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа и хорошо согласуется с наблюдаемым ростом  $\mu_H$  (рис. 5 а).

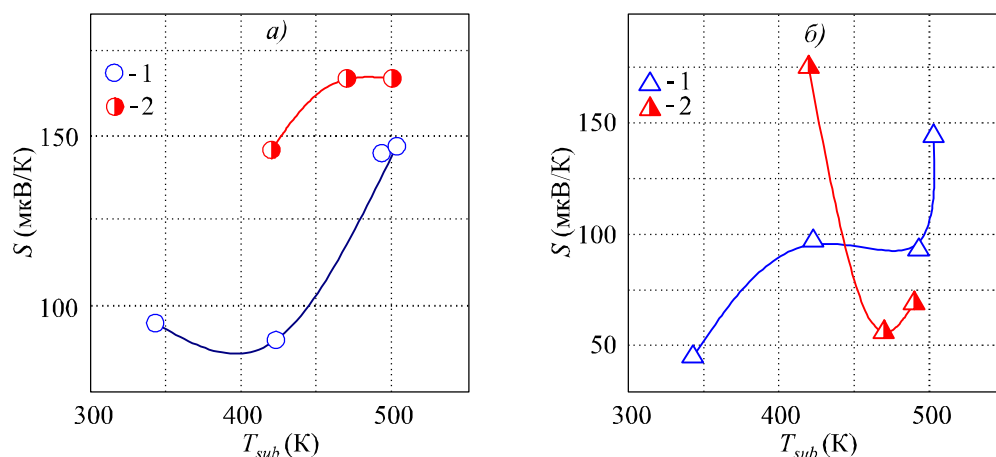


Рис. 3. Зависимость коэффициента Зеебека  $S$  от температуры подложки  $T_{sub}$  для пленок, полученных из шихты  $Bi_2Te_3$  (60.0 ат. % Te) (а) и пленок, полученных из шихты с избытком теллура (62.8 ат. % Te) (б): 1 – пленки, изготовленные без отжига, 2 – пленки, изготовленные с применением отжига ( $T_a = 500 K$  в течение 1 часа).

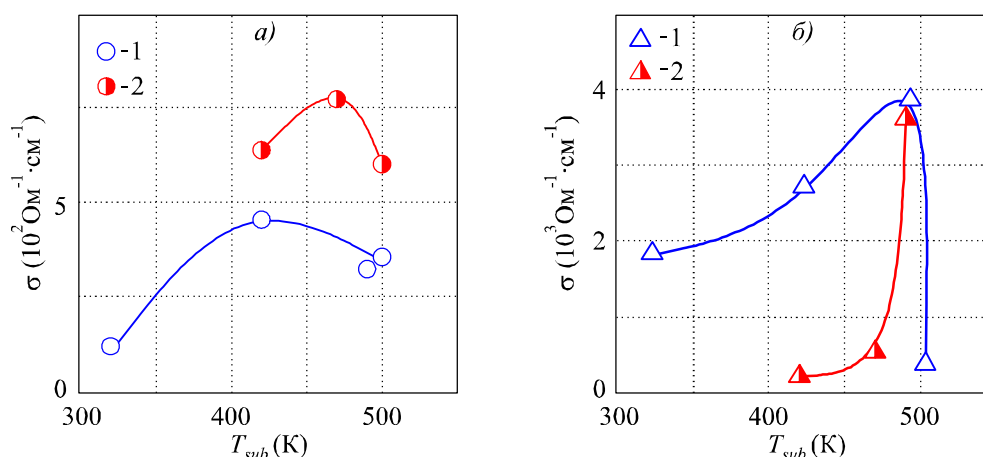


Рис. 4. Зависимость электропроводности  $\sigma$  от температуры подложки  $T_{\text{sub}}$  для пленок, полученных из шихты  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (60.0 ат. % Te) (а), и пленок, полученных из шихты с избытком теллура (62.8 ат. % Te) (б): 1 – пленки, изготовленные без применения отжига, 2 – пленки, изготовленные с применением отжига ( $T_a = 500 \text{ K}$  в течение 1 часа).

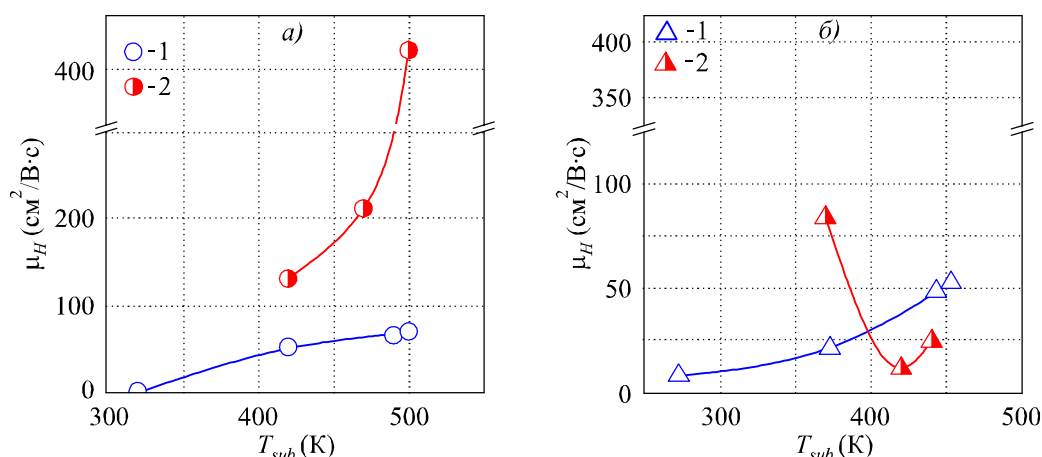


Рис. 5. Зависимость подвижности носителей заряда  $\mu_H$  от температуры подложки  $T_{\text{sub}}$  для пленок, полученных из шихты  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (60.0 ат. % Te) (а), и пленок, полученных из шихты с избытком теллура (62.8 ат. % Te) (б): 1 – пленки, изготовленные без применения отжига, 2 – пленки, изготовленные с применением отжига ( $T_a = 500 \text{ K}$  в течение 1 часа).

Следует отметить, что положительное воздействие отжига на ТЭ свойства пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, наблюдается во всем интервале температур подложки, однако влияние отжига различно при различных  $T_{\text{sub}}$ . Влияние отжига усиливается с повышением температуры подложки для всех ТЭ и гальваномагнитных свойств, за исключением значения  $S$ , которое при  $T_{\text{sub}} > 470 \text{ K}$  достигает своих максимальных значений и практически не увеличивается с дальнейшим ростом  $T_{\text{sub}}$ . Вместе с этим, увеличение  $T_{\text{sub}}$  выше  $470 \text{ K}$  ведет к дальнейшему снижению концентрации дырок и, несмотря на рост подвижности, приводит к снижению электропроводности. Таким образом, оптимальной температурой подложки для пленок, полученных из шихты стехиометрического состава и прошедших отжиг, является  $T_{\text{sub}} = 470 \text{ K}$  (рис. 7 а), а не  $500 \text{ K}$ , как в случае пленок, выращенных без применения отжига [10]. При этом ТЭ мощность отожженных пленок приблизительно в 2.5 раза выше чем неотожженных и сопоставима с наиболее высокими значениями ТЭ мощности, полученными в пленках,

выращенных другими методами. Так, значение ТЭ мощности, полученное в данной работе ( $P \sim 20 \cdot 10^{-4}$  Вт/К<sup>2</sup>·м) практически совпадает со значением  $P$  пленок, полученных методом магнетронного напыления или методом термического испарения из двух источников [7, 8], но ниже, чем для пленок, полученных методом ионно-лучевого напыления ( $P \sim 65 \cdot 10^{-4}$  Вт/К<sup>2</sup>·м) [9].

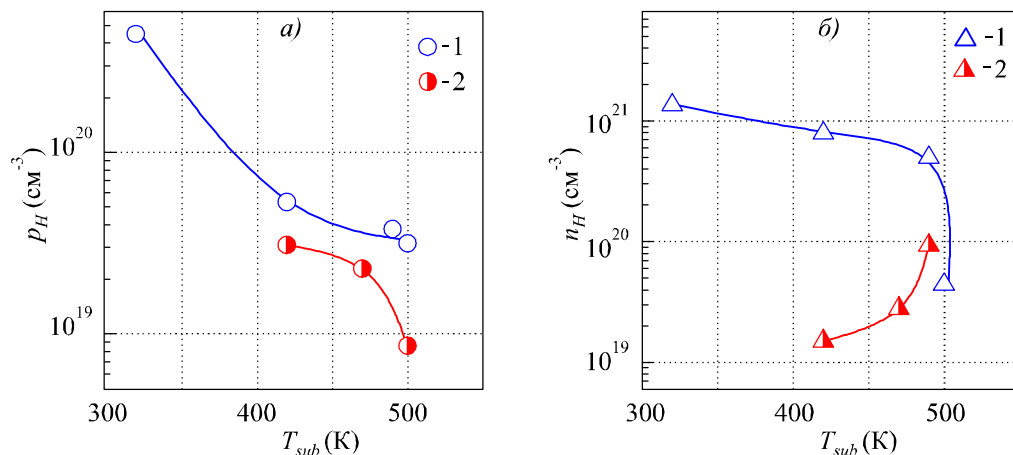


Рис. 6. Зависимость концентрации основных носителей заряда  $n_H$  ( $p_H$ ) от температуры подложки  $T_{sub}$  для пленок, полученных из шихты  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (60.0 ат. % Te) (а), и пленок, полученных из шихты с избытком теллура (62.8 ат. % Te) (б): 1 – пленки, изготовленные без применения отжига, 2 – пленки, изготовленные с применением отжига ( $T_a = 500$  K в течение 1 часа).

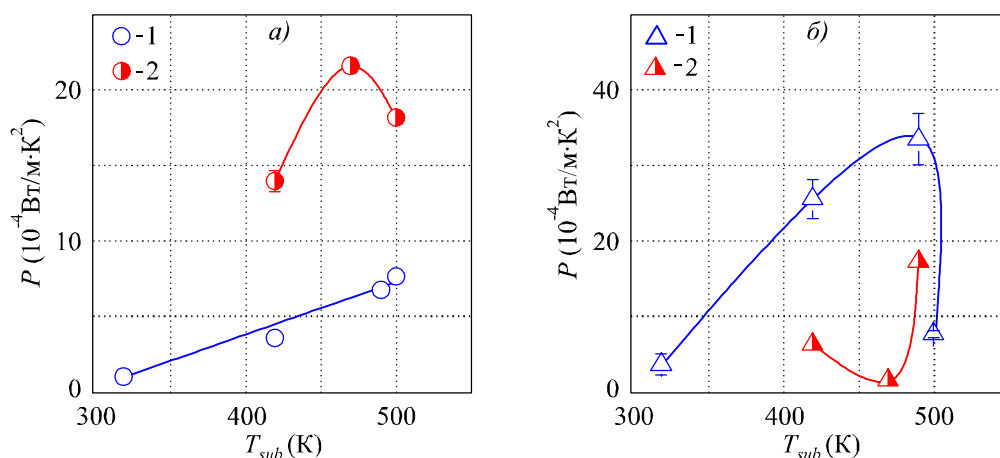


Рис. 7. Зависимость термоэлектрической мощности  $P$  от температуры подложки  $T_{sub}$  для пленок, полученных из шихты  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (60.0 ат. % Te) (а), и пленок, полученных из шихты с избытком теллура (62.8 ат. % Te) (б): 1 – пленки, изготовленные без применения отжига, 2 – пленки, изготовленные с применением отжига ( $T_a = 500$  K в течение 1 часа).

Совершенно другая картина наблюдается при применении отжига для пленок, полученных из шихты с избытком  $\text{Te}$ . Как и в случае пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, отжиг приводит к улучшению степени совершенства кристаллической структуры и снижению концентрации дефектов кристаллической решетки. Подтверждением этого может служить факт увеличения подвижности электронов  $\mu_H$  после применения отжига (рис. 5 б), свидетельствующий о снижении рассеяния на дефектах кристаллической решетки, а также уменьшение  $n_H$  (рис. 6 б), которое, как уже отмечалось выше, связано с уменьшением концентрации собственных дефектов [1]. Тем не менее,  $S$

отожженных пленок увеличивается не более чем в  $\sim 2$  раза, в то время как  $\sigma$  снижается почти в 20 раз (рис. 4 б), что дает в результате существенное снижение ТЭ мощности (рис. 7 б). Можно предположить, что при оптимальной температуре подложки  $T_{sub} = 490$  К неотожженные пленки находятся в неравновесном состоянии, характеризующемся концентрационной неоднородностью, высоким содержанием антиструктурных дефектов и высокой концентрацией носителей заряда ( $n_H \sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) [11], и что в этом состоянии происходит рассеяние, главным образом, электронов с низкой энергией, что создает энергетическую фильтрацию носителей тока и, соответственно, сохраняет высокие значения  $S$ . В результате отжига идут процессы релаксации, приводящие не только к снижению  $n_H$  и росту  $\mu_H$ , но также нарушающие энергетическую фильтрацию, что приводит к снижению  $S$ . Таким образом, можно сделать вывод, что, хотя отжиг и способствует улучшению структуры пленок  $Bi_2Te_3$ , полученных из шихты с избытком  $Te$ , в целом, неотожженные пленки, благодаря неравновесному состоянию, имеют более высокие ТЭ параметры. Поэтому проводить отжиг для пленок, полученных из шихты с избытком теллура, нерационально.

## Выводы

1. Методом термического испарения в вакууме из одного источника при различных температурах подложки ( $T_{sub} = 300 - 500$  К) получены пленки теллурида висмута из шихты стехиометрического состава (60 ат. %  $Te$ ) и из шихты, содержащей 62.8 ат. %  $Te$ , без применения отжига и с применением отжига при  $T_{sub} = 500$  К в течение 1 часа.
2. Установлено, что вне зависимости от состава исходной шихты, отжиг способствует улучшению совершенства структуры, увеличению размеров зерна и образованию ярко выраженной текстуры.
3. Показано, что, для пленок, полученных из шихты стехиометрического состава, отжиг приводит к повышению термоэлектрической мощности  $P$ , максимальное значение которой ( $P = 20 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/К}^2 \cdot \text{м}$ ) наблюдается при температуре подложки  $T_{sub} = 470$  К и в 2.5 раз превышает максимальное значение  $P$  в пленке, полученной при оптимальных условиях, но без применения отжига.
4. Установлено, что хотя отжиг способствует улучшению структуры пленок  $Bi_2Te_3$ , полученных из шихты с избытком  $Te$ , отоженные пленки имеют более низкие значения ТЭ мощности, чем неотожженные, что связывается с наличием в последних неравновесного состояния.
5. Результаты данной работы представляют практический интерес, поскольку могут быть использованы для улучшения ТЭ параметров пленок  $Bi_2Te_3$ , выращенных методом термического испарения в вакууме из одного источника.

Работа поддерживалась Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (грант № UU 42/006 2011).

## Литература

1. Голдсמיד Г. Применение термоэлектричества / Г. Голдсמיד. – М.: Физматлит, 1963. – 320 с.
2. D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press (Boca Raton, London, New York, Washington, 1995), P. 701.
3. J.-P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, and S. Scherrer, Thermal Properties of High Quality Single Crystals of Bismuth Telluride – Part I: Experimental Characterization, *J. Phys.*



*Chem. Solids* 49 (10), 1237 – 1247 (1988).

4. H. Huang, W.-L. Luan, Sh.-T. Tu, Influence of Annealing on Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Films Grown via Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* 517 (13), 3731 – 3734 (2009).
5. A. Taylor, C. Mortensen, R. Roster, N. Nguyen, and D.C. Jonson, Vapor Annealing as a Post-Processing Technique to Control Carrier Concentrations of  $Bi_2Te_3$  Thin Films, *J. Electron. Mater.* 39 (9), 1981 – 1986 (2010).
6. Z.-H. Zheng, P. Fan, G.-X. Lang, D.-P. Zhang, X.-M. Cai, and T.-B. Chen, Annealing Temperature Influence on Electrical Properties of Ion Beam Sputtered  $Bi_2Te_3$  Thin Films. *J. Phys. Chem. Solids* 71, 1713 – 1716 (2010)
7. S. Jeon, M. Oh, H. Jeon, S. Hyun, and H. Lee, Effects of Post-Annealing on Thermoelectric Properties of Bismuth-Tellurium Thin Films Deposited by Co-Sputtering. *Microelectronic Engineering* 88 (5), 541 – 544 (2011).
8. H. Zou, D.M. Rowe, and S.G.K. Williams, Peltier effect in a Co-Evaporated  $Sb_2Te_3(P)$ - $Bi_2Te_3(N)$  Thin Film Thermocouple, *J. Appl. Phys* 408, 270 – 274 (2002).
9. Z.H. Zheng, P. Fan, T.B. Chen, Z.X. Cai, P.J. Lui, D.P. Zhang, and X.M. Cai, Optimization in Fabricating Bismuth Telluride Thin Films by Ion Beam Sputtering Deposition, *Thin Solid Films* 520, 5245 – 5248 (2012).
10. A.V. Budnik, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin, A.Yu. Sapatov, and A.G. Fedorov, 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. Дашевский, Т.М. Ерусалимская, Я.А. Каллер [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13, № 6. – С. 963 – 965.

Поступила в редакцию 27.05.2013.