

УДК 537.322; 539.23

Рогачева Е.И.¹, Будник А.В.¹, Федоров А.Г.²,
Кривоногов С.И.³, Матейченко П.В.³

¹Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе 21, Харьков 61002, Украина;

²Институт скантillationных материалов НАН Украины,
Проспект Ленина 60, Харьков 61001, Украина

³Институт монокристаллов НАН Украины, Проспект Ленина 60,
Харьков 61001, Украина

**СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ
ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ
ИЗ ОДНОГО ИСТОЧНИКА**

С использованием методов рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и атомной силовой микроскопии исследованы механизм роста, микроструктура и кристаллическая структура тонких пленок Bi_2Te_3 с толщинами $d = 28 - 620$ нм, полученных термическим испарением в вакууме кристаллов Bi_2Te_3 стехиометрического состава на стеклянные подложки. Полученные тонкие пленки были поликристаллическими, обладали p -типом проводимости и не содержали других фаз, кроме Bi_2Te_3 . Показано, что с увеличением толщины пленок размер кристаллитов увеличивается до $\sim 700\text{-}800$ нм. Установлено, что преобладающим направлением роста кристаллитов является направление $[001]$, соответствующее направлению тригональной оси C_3 в гексагональной решетке. С увеличением толщины пленок свыше $\sim 200\text{-}250$ нм наряду с отражениями от плоскостей (001) появляются отражения от других плоскостей, свидетельствующие о некоторой разориентации кристаллитов. Полученные результаты показывают, что, используя простой и недорогой метод термического испарения из одного источника и оптимальные технологические параметры, можно получить тонкие пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ достаточно высокого качества

Ключевые слова: теллурид висмута, термическое испарение, тонкая пленка, толщина, структура, направление роста.

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 $[001]$ 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 (001) 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 - Bi_2Te_3 films of sufficiently high quality.

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

Введение

Полупроводниковое соединение Bi_2Te_3 и твердые растворы на его основе относятся к числу лучших и наиболее широко используемых при производстве различного рода охлаждающих устройств низкотемпературных термоэлектрических (ТЭ) материалов [1-4]. Все возрастающий интерес к низкоразмерным наноструктурам на основе теллурида висмута [5-7] стимулирует проведение детальных исследований свойств указанных материалов в тонкопленочном состоянии и установление корреляции между технологическими параметрами, структурой и ТЭ характеристиками. В последние годы возрос интерес к исследованию кристаллов и тонких пленок Bi_2Te_3 также благодаря открытию новых уникальных физических объектов – топологических изоляторов. Было установлено, что Bi_2Te_3 обладает свойствами 3D топологических изоляторов, что усилило интерес к исследованию тонких пленок Bi_2Te_3 , в которых вклад поверхностного слоя в проводимость увеличивается по сравнению с объемными кристаллами, позволяя выявить специфику топологических объектов [8-10]. Появились работы, в которых указывалось на связь топологических и ТЭ свойств, а также и на возможность использования этого для поиска принципиально новых путей повышения ТЭ эффективности [11-19].

Bi_2Te_3 кристаллизуется в ромбоэдрической структуре (пр. гр. $R3m-D_{3d}^5$) [2, 4]. Часто для описания структуры Bi_2Te_3 используют не ромбоэдрическую, а гексагональную элементарную ячейку, параметры которой соответствуют $a = 0.4386$ нм и $c = 3.0497$ нм [2, 4]. Структуру формируют пятислойные пакеты (квинтеты) – $Te^1-Bi-Te^2-Bi-Te^1$ (индексы 1 и 2 обозначают различные положения атомов Te в кристаллической решетке), перпендикулярные оси симметрии третьего порядка (тригональная ось C_3 в гексагональной решетке). В пределах каждого слоя одинаковые атомы уложены в гексагональную плоскую решетку, образуя плотную гексагональную упаковку с атомами нижележащих слоев. Химическая связь в пределах квинтетов – преимущественно ковалентно-ионная, а между квинтетами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Это определяет низкую механическую прочность, легкое скалывание образцов по плоскости спайности (перпендикулярной оси C_3 кристалла) и значительную анизотропию всех физических свойств монокристаллов Bi_2Te_3 .

Bi_2Te_3 имеет в системе $Bi-Te$ узкую область гомогенности (59.75 – 60.2 ат.% Te при 770 К [20]). Стехиометрический Bi_2Te_3 (60.0 ат.% Te) обнаруживает p -тип проводимости в связи с наличием антиструктурных дефектов $BiTe$.

Пленки Bi_2Te_3 получают различными методами: термическим испарением в вакууме из одного источника [21-30], термическим соиспарением из двух источников [31-33], горячей стенки [34-36], квазизамкнутого объема [37], ионно-лучевым осаждением [38], магнетронным распылением [26, 39], молекулярно-лучевой эпитаксией [27-29, 40], жидкофазной эпитаксией [30], химическим осаждением из паровой фазы металлоорганических соединений [41], лазерным напылением [42-44], взрывным испарением [45] и т.д. В качестве подложек используют как аморфные, так и кристаллические материалы. Было установлено, что на аморфных подложках (стекло [21-26, 39], SiO_2 [34-36], каптон [35, 31]), пленки растут по островковому механизму, в то время как на кристаллических подложках (BaF_2 [27], кремний [34, 28, 36, 40], сапфир [29]) может иметь место как островковый [27], так и послойный рост

[27-29]. Механизм роста и морфология пленок, размер зерна, их кристаллографическая ориентация зависят от метода получения пленок и технологических параметров.

Для анизотропных материалов, к которым относится Bi_2Te_3 , транспортные свойства значительно зависят от направления в кристалле. Например, в [39] сообщалось, что в пленках Bi_2Te_3 преимущественный рост (001) плоскостей приводит к значительно более высоким значениям электропроводности, подвижности носителей заряда и коэффициента Зеебека по сравнению с преимущественным ростом (015) плоскостей. Поэтому при выращивании пленок важно знать и контролировать направление преимущественного роста.

Механизм роста и структура тонких пленок Bi_2Te_3 , выращенных методом термического испарения в вакууме из одного источника на стеклянные подложки были исследованы в незначительном количестве работ [23-25]. В работе [23], авторы которой не указывают температуру подложки, методом рентгенографического анализа было установлено, что в пленках с толщинами $d = 36 - 330$ нм, осажденных на стеклянные подложки, имеет место преимущественная ориентация кристаллитов вдоль направления [015], хотя при увеличении толщины пленки на рентгенограммах появляются дополнительные пики, указывающие на частичную разориентацию зерен. В работе [24], методом рентгенографического анализа исследовалась структура пленок Bi_2Te_3 , имеющих постоянную толщину ($d = 100$ нм), но осажденных на стеклянные подложки, нагретые до различных температур ($T_S = 303 - 573$ К). Авторы установили, что для всех значений T_S преимущественное направление роста соответствует направлению [015], хотя и имеет место некоторая разориентация зерен относительно этого направления. Заметим, что в работах [23, 24] не использовался отжиг пленок, улучшающий качество их структуры, и, возможно, в результате этого размер кристаллитов D в пленках был мал ($D = 15 - 45$ нм). Авторы работы [25] исследовали достаточно толстые пленки Bi_2Te_3 ($d = 170 - 342$ нм) и применяли отжиг при $T = 443$ К в течение 1 часа. Они сообщили о том, что пленка толщиной $d = 342$ нм имеет преимущественную ориентацию роста в направлении [015], что проявляется достаточно хорошо только после отжига. Размер зерна с ростом толщины пленки от 170 нм до 342 нм увеличивался от 60 до 160 нм. Таким образом, в имеющихся работах по изучению пленок Bi_2Te_3 , полученных термическим испарением в вакууме кристаллов Bi_2Te_3 на стеклянные подложки, авторы, основываясь на результатах рентгеновской дифрактометрии, сообщают только о преимущественной ориентации в направлении [015]. Возникает вопрос о возможности получения другой преимущественной ориентации – [001] – которая является, как отмечалось выше, более желательной с точки зрения возможности получения более высоких значений $T\mathcal{E}$ добротности.

Цель настоящей работы – провести более детальное комплексное исследование микроструктуры и кристаллической структуры тонких пленок Bi_2Te_3 , полученных путем термического испарения в вакууме кристаллов стехиометрического теллурида висмута с последующей конденсацией на стеклянные подложки.

Методика эксперимента

В качестве шихты для получения тонких пленок использовали поликристалл Bi_2Te_3 стехиометрического состава с p -типом проводимости. Синтез кристалла проводили методом прямого сплавления Bi и Te высокой степени чистоты (99.999 ат.% основного компонента) в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре (1020 ± 10) К в течение 5 – 6 часов и

последующего отжига при 670 К в течение 300 часов.

Пленки толщиной $d = 28 - 620$ нм были выращены методом термического испарения в вакууме ($\sim 10^{-5}$ Па) поликристалла Bi_2Te_3 стехиометрического состава и последующей конденсации на плоские стеклянные подложки, нагретые до температуры $T_S = 500$ К. Скорость конденсации составляла $0.1 - 0.3$ нм/с. Перед напылением подложки последовательно очищали соляной кислотой, дистиллированной водой и 95% спиртом. Выращенные пленки сразу после напыления, в той же вакуумной камере подвергались отжигу при температуре $T = 500$ К в течение 1 часа. Для одновременного получения нескольких пленок различной толщины d в одном технологическом процессе на различных расстояниях от источника устанавливались три держателя подложек. Ранее нами было показано [21, 22], что свойства тонких пленок Bi_2Te_3 существенно зависят от стехиометрии исходного кристалла, температуры подложки T_S , наличия или отсутствия отжига, температуры отжига, на основе чего были определены указанные выше технологические параметры, соответствующие максимальным значениям ТЭ мощности $P = S^2\sigma$ (S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность).

Толщина и шероховатость пленок, а также скорость конденсации контролировались кварцевым резонатором. Калибровка резонатора для толщин пленок менее, чем $d \sim 100$ нм, проводилась с использованием рентгеновских дифрактограмм малоуглового рассеяния путем сравнения экспериментальных и расчетных дифракционных картин. При толщинах слоев $d < 100$ нм вблизи первичного пучка наблюдается интерференционная рентгеновская дифракция – осцилляции Киссинга, по периоду которых можно определить толщину пленки с точностью до 0.5 нм. Численное моделирование проводилось с использованием формул Френкеля. Для подгонки расчетной кривой к экспериментальной независимо варьировались два параметра: толщина и шероховатость пленки. Для больших толщин ($d > 100$ нм), кварцевый резонатор калибровали с использованием интерферометра МИИ-4.

Химический состав, степень гомогенности и морфологию пленок изучали методом электронного зондового анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), снабженного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром X-max N 50. Морфологию поверхности пленок исследовали также с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT. Кристаллическую структуру, фазовый состав и направление преимущественного роста пленок определяли методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения.

Результаты эксперимента

На рис. 1, а приведена дифрактограмма поликристалла Bi_2Te_3 , который использовался в качестве шихты для получения тонких пленок. Все линии на дифрактограмме соответствовали значениям, приведенным в стандартах ASTM для Bi_2Te_3 (№ 15-863) [46], никаких дополнительных фаз обнаружено не было.

На рис. 1, б – з приведены дифрактограммы тонких пленок различной толщины, полученных при оптимальных технологических параметрах. Пленки имеют отчетливо выраженную кристаллическую структуру и все дифракционные пики соответствуют соединению Bi_2Te_3 , пиков от других фаз не обнаружено. Для демонстрации влияния технологии приготовления пленок на их фазовый состав и структуру на рис. 2 приведены рентгенограммы пленок ($d = 250$ нм), полученных при температуре подложки $T_S = 320$ К без применения отжига (рис. 2, а) и при температуре подложки $T_S = 500$ К с применением отжига в течение одного часа

при 500 К (рис. 2, б), т.е. приготовленных по методике, используемой в настоящей работе. Можно видеть, что в первом случае пленка имеет структуру, близкую к аморфной, со слабо выраженными дифракционными пиками и в пленке содержатся дополнительные фазы – Te и Bi_3Te_4 .

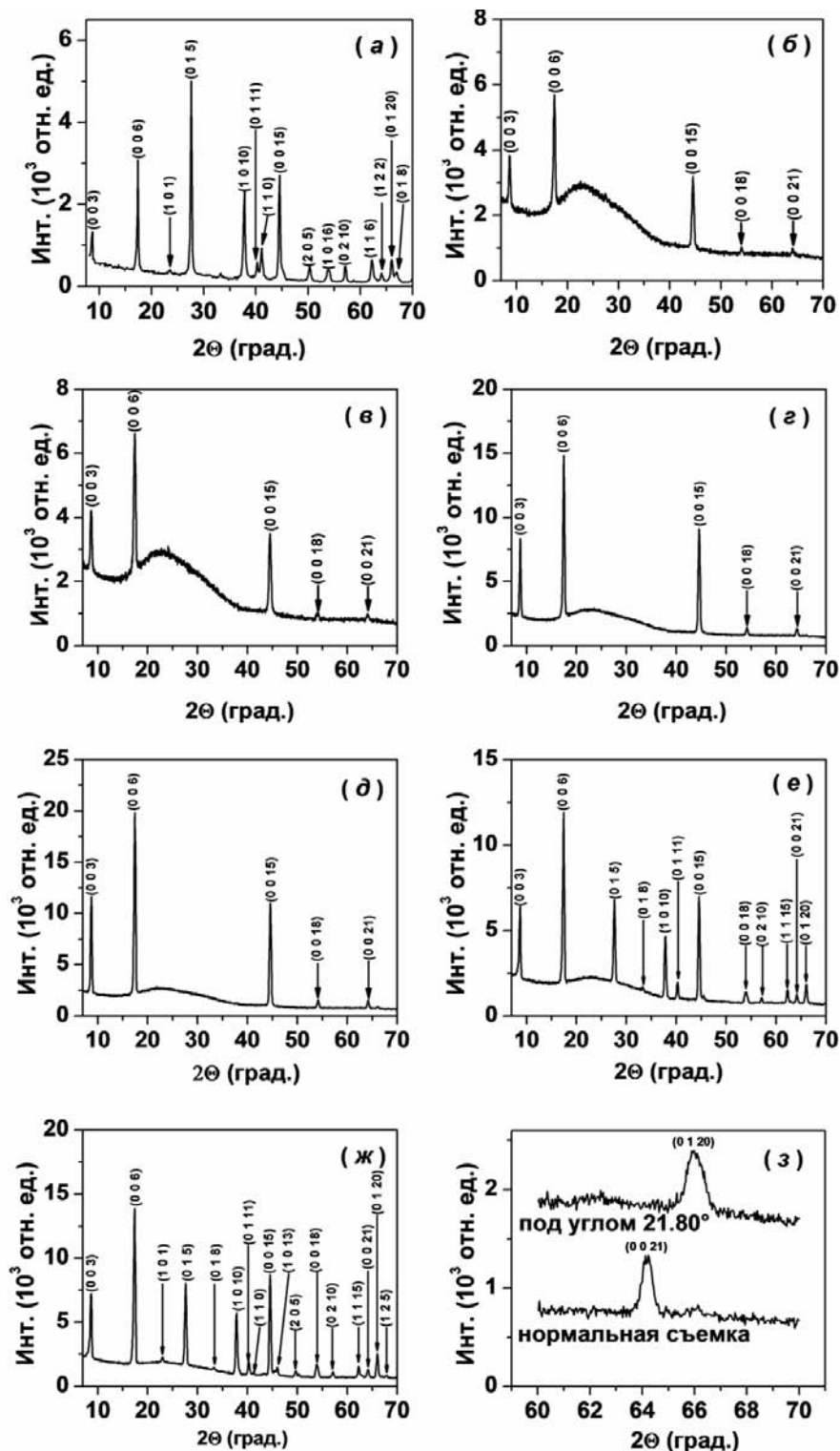


Рис. 1. Дифрактограммы порошка Bi_2Te_3 (а) и пленок (б-з) разной толщины d : 38 нм (б), 45 нм (в), 85 нм (г), 140 (д), 370 (е), 620 (ж). з: пленка с $d = 85$ нм снята в стандартном режиме (рентгеновский луч перпендикулярен пленке) и при повороте пленки на угол 21.80° (см. текст).

В связи с этим можно предположить, что ввиду большего по сравнению с висмутом парциального давления пара Te на начальных стадиях напыления пленки на подложке может возникнуть избышек теллура. Поскольку температура подложки является достаточно низкой ($T_S = 320$ К), интенсивного реиспарения атомов Te не происходит и часть атомов Te выделяется во вторую фазу. При дальнейшем формировании пленки дефицит атомов Te может привести к образованию фазы Bi_3Te_4 . Значительная интенсивность пика, соответствующего плоскостям (015) свидетельствует о преимущественном формировании в пленке гексагональных пластин с соответствующей текстурой.

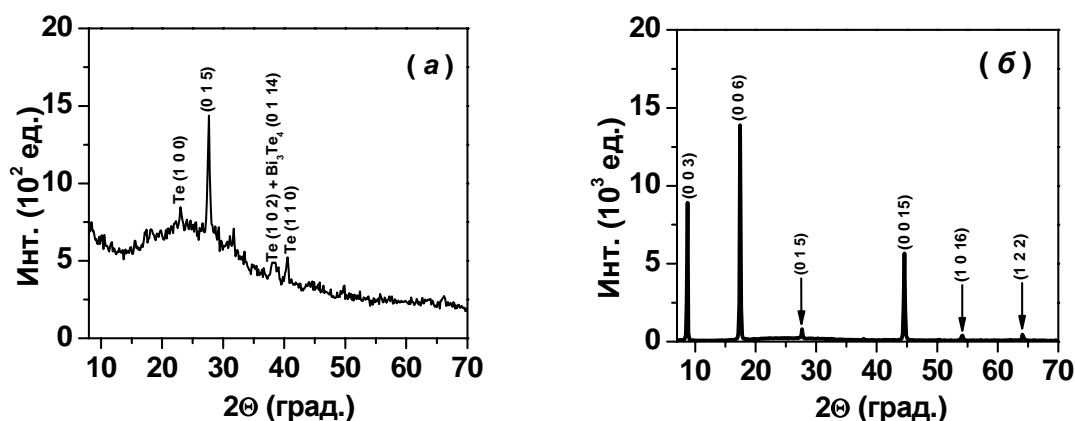


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Bi_2Te_3 с толщинами $d = 250$ нм, полученных при температуре подложки $T_S = 320$ К без применения отжига (а) и при $T_S = 500$ К с применением отжига при 500 К в течение одного часа (б).

Как видно из рис. 1, б – д, в пленках с толщинами d , меньшими, чем $d \sim 140$ нм, интенсивность пиков (003), (006), (0015), (0018) и (0021) увеличивается более чем в два раза по сравнению с объемным кристаллом при практически полном исчезновении пиков, соответствующих другим кристаллографическим плоскостям. Существенное увеличение интенсивности пиков, соответствующих этим плоскостям по сравнению с аналогичными пиками дифрактограммы порошка исходного вещества указывают на наличие текстуры в направлении $[001]$. Для подтверждения наличия преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направления $[001]$ пленка толщиной $d = 85$ нм (рис. 1, з) была снята в стандартном режиме (в начальном положении рентгеновский луч направлен перпендикулярно пленке), а затем этот же образец был повернут на угол 21.80° . Поскольку плоскости (0021) и (0120) находятся под углом 21.80° друг к другу, в первом случае наблюдается интенсивный пик только от плоскости (0021), а во втором – только от плоскости (0120), что подтверждает наличие преимущественной ориентации всех зерен в одном направлении $[001]$.

Образование текстуры в направлении $[001]$ авторы [35,36] объясняют особенностью роста Bi_2Te_3 на аморфных подложках, которые обеспечивают более высокую поверхностную подвижность атомов напыляемого вещества по сравнению с кристаллической подложкой. Это позволяет достаточно быстро достичь состояния, близкого к равновесному, когда атомы напыляемого вещества занимают наиболее термодинамически выгодные позиции на подложке, что способствует образованию текстуры.

Кроме этого, особенности эпитаксиального роста слоистых структур с Ван-дер-Ваальсовыми связями [36,37] и отсутствие оборванных связей на поверхности подложки [34] обуславливают расположение слоев с Ван-дер-Ваальсовыми связями вдоль плоскости пленки, что в свою очередь обеспечивает ориентацию кристаллитов в перпендикулярном направлении

– направлении $[001]$ [37]. Сильная анизотропия скорости роста обеспечивает более интенсивный рост кристаллитов вдоль направлений, перпендикулярных направлению текстуры, что способствует быстрому срастанию кристаллитов между собой в плоскости пленки и скорость роста пленок Bi_2Te_3 параллельно поверхности подложки оказывается в 5-8 раз выше, чем скорость роста перпендикулярно ей.

На дифрактограммах пленок с толщинами больше, чем $d \sim 140$ нм (рис. 1, е, ж) наряду с рефлексами $(00l)$ появляются пики от кристаллографических плоскостей, отличных от $(00l)$, причем их количество возрастает при увеличении толщины пленки. Это свидетельствует о наличии разориентации кристаллитов и, по-видимому, является следствием роста плотности дислокаций и накопления напряжений. Тем не менее, интенсивность пиков $(00l)$ для всех пленок почти не меняется, что свидетельствует об отсутствии существенной разориентации в направлении текстуры.

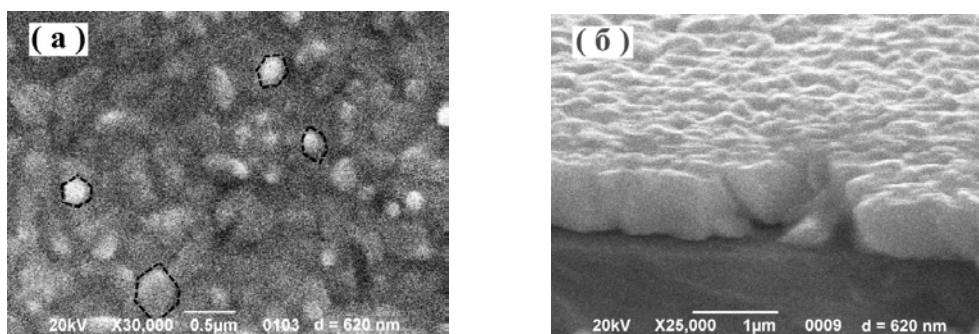


Рис. 3. Снимки поверхности пленки Bi_2Te_3 толщиной $d = 620$ нм, полученные методом сканирующей электронной микроскопии при нормальной съемке (а) и при съемке под углом $\sim 70^\circ$ (б).

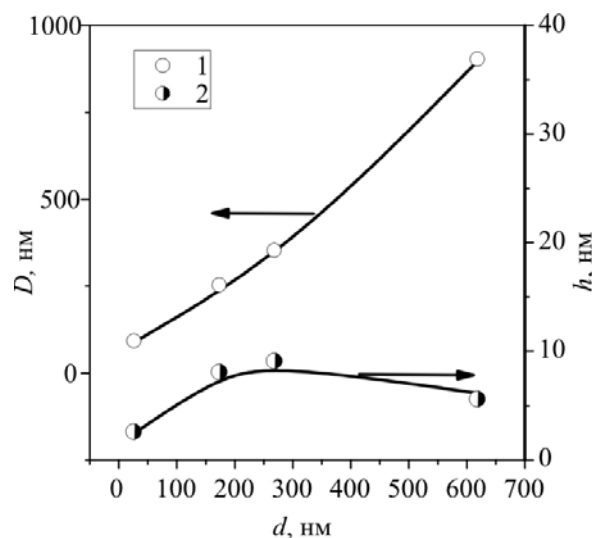


Рис. 4. Зависимости размера зерна D и шероховатости h от толщины d тонких пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; 1 – размер зерна D , 2 – шероховатость h .

Исследования тонких пленок методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) подтвердили, что пленки являются поликристаллическими и что включений второй фазы в них не наблюдается. Зерна имели шестигранную форму (для наглядности некоторые зерна обведены пунктиром) и их средний размер увеличивался при увеличении толщины пленки (рис. 4), что хорошо согласовывалось с результатами АСМ. Результаты энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии как при сканировании вдоль поверхности образца, так и в режиме зондирования от точки к точке показали, что все пленки характеризовались высокой степенью однородности и что в пределах погрешности метода можно было говорить о соответствии состава исходного поликристалла и выращенных пленок.

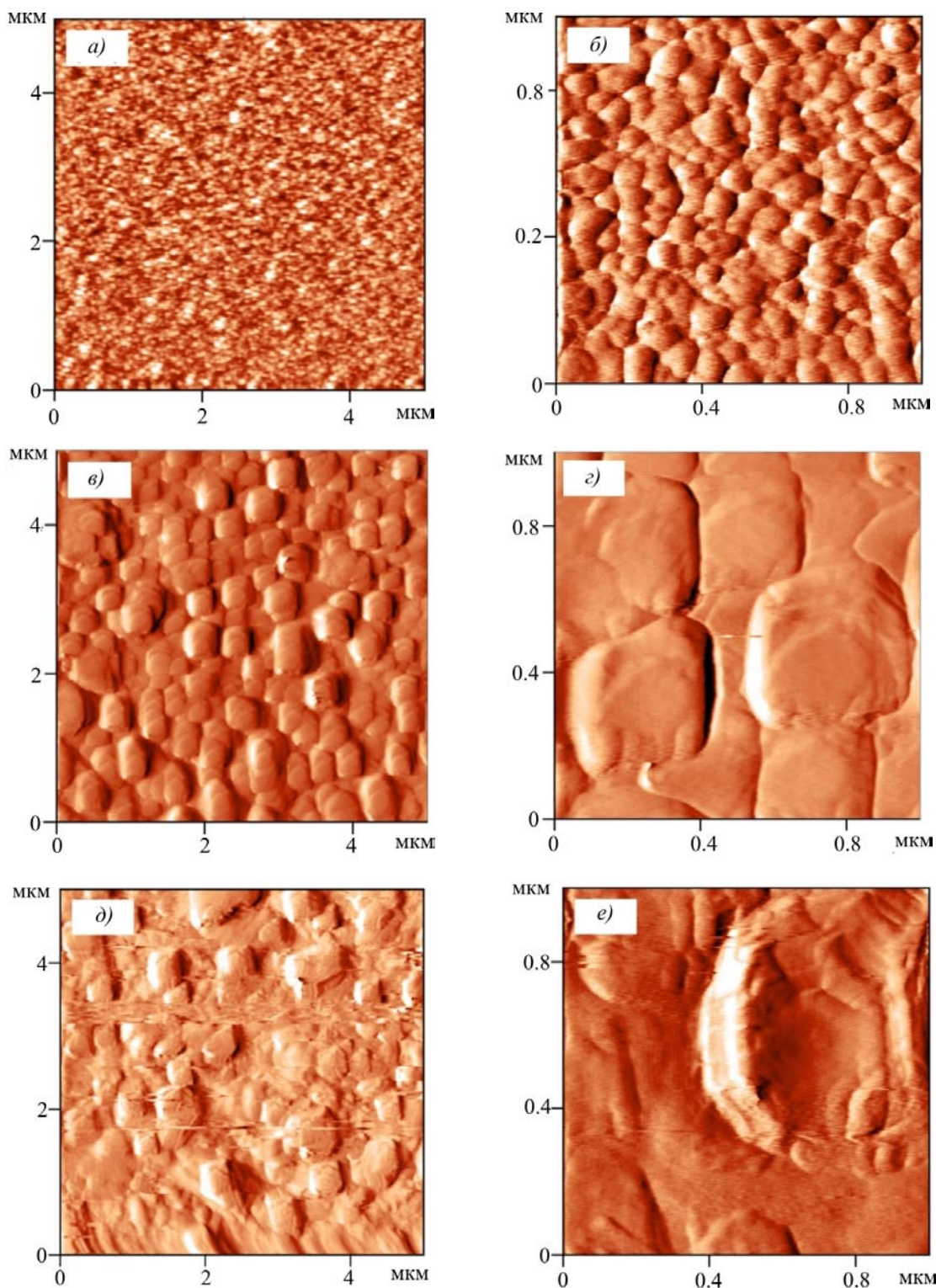


Рис. 5. АСМ профилограммы поверхности пленок Bi_2Te_3 с толщинами $d = 28$ нм: 5×5 мкм (а) и 1×1 мкм (б); $d = 175$ нм: 5×5 мкм (в) и 1×1 (г); $d = 270$ нм: 5×5 мкм (д) и 1×1 (е).

На рис. 5 представлены данные атомной силовой микроскопии. На полученных профилограммах четко видны отдельные кристаллиты, которые имеют в основном шестигранную форму, что указывает на их ориентацию в направлении $[001]$, перпендикулярном поверхности пленки, что хорошо согласуется как с результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 1), так и с данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 3). Размер кристаллитов D , оцененный двумя методами – СЭМ и АСМ, – практически совпадает и заметно увеличивается с ростом толщины пленок, достигая в самой «толстой» из исследуемых пленок ($d = 620$ нм) величины $D \sim 850$ нм (рис. 4). Шероховатость пленок h с ростом их толщины d вначале возрастает (до $d \sim 200 - 250$ нм), после чего наблюдается тенденция к снижению h (рис. 4).

Выводы

1. Проведено комплексное исследование с использованием методов рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и атомной силовой микроскопии механизма роста, микроструктуры и кристаллической структуры тонких пленок Bi_2Te_3 с толщинами $d = 28 - 620$ нм, полученных термическим испарением в вакууме кристаллов Bi_2Te_3 стехиометрического состава на стеклянные подложки, нагретые до температуры $T_s = 500$ К, и подвергнутых последующему отжигу при 500 К.
2. Установлено, что как исходный кристалл, так и все полученные тонкие пленки обладают p -типом проводимости и не содержат других фаз, кроме Bi_2Te_3 .
3. Показано, что полученные пленки являются поликристаллическими; с увеличением толщины пленок размер зерна D пленок увеличивается до $D \sim 850$ нм, а шероховатость h возрастает при увеличении толщины пленки до $d \sim 200\text{-}250$ нм, после чего отмечается тенденция к снижению.
4. Установлено, что преобладающим направлением роста кристаллитов является направление $[001]$, соответствующее направлению C_3 оси кристалла (в гексагональном представлении). С увеличением толщины пленок свыше $d \sim 200\text{-}250$ нм наряду с отражениями от плоскостей $(00l)$ появляются отражения от других плоскостей, свидетельствующие о некоторой разориентации кристаллитов.
5. Полученные результаты показывают, что, используя простой и недорогой метод термического испарения из одного источника и оптимальные технологические параметры, можно получить тонкие пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ достаточно высокого качества

Работа выполнена при поддержке Украинского фонда фундаментальных исследований (грант № UU 42/006-2011) и гранта CRDF № UKP2-7074-KK-12.

Литература

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 . М.: 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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/35098012>
8. L. Fu, C. L. Kane Topological insulators with inversion symmetry, *Phys Rve. B* 76, 045302 (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.045302>
9. L. Muchler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, Topological insulators and thermoelectric materials, *Phys. Status Solidi RRL* 7, 91 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206411>.
10. D. Culcer, Transport in three-dimensional topological insulators: Theory and experiment, *Physica E*. 44, № 8, 860 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2011.11.003>.
11. D. Teweldebrhan, V. Goyal, M. Rahman, and A. 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 R.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 Jairo Sinova, *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 RRL* 7, 91 (2013).
20. R.F. Brebrick Homogeneity ranges and Te_2 -pressure along the three-phase curves for Bi_2Te_3 (c) and a 55–58 at.% Te, peritectic phase, *J. Phys. Chem. Sol.* 30, № 3, 719, (1969). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90026-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(69)90026-2)
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 Bi_2Te_3 Thin Films, *J Electron. Mater* 42, № 7, 1324 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2439-1>
22. A. V. Budnik, E. I. Rogacheva, A.Yu. Sipatov, Effect of fabrication technique on the structure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 films, *J. Thermoelectricity* 4, 19 (2013).
23. R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, Structural characterization of thermally evaporated Bi_2Te_3 thin films, *J. Phys.Chem. Solids* 68, № 1, 111 (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpss.2006.09.014>
24. B. Jariwala, D.V. Shah, V. Kheraj, Substrate temperature effect on structural properties of Bi_2Te_3 thin films, *J. Nano- Electron. Phys.* 3, 101 (2010).
25. F.S. Bahabri Investigation of the Structural and Optical Properties of Bismuth Telluride (Bi_2Te_3) 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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.123>
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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/ICT.1999.843481>
28. J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C. M. Schneider, D. Grützmacher, MBE growth optimization of topological insulator Bi_2Te_3 films, *Journal of Crystal Growth* 324, № 1, 115 (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.03.008>
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). DOI: <http://dx.doi.org/>
30. Boulanger C. Thermoelectric material electroplating: a historical review // *J. Electron. Mater.* – 2010. – V. 39. – P. 1818-1827. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4733317>
31. L. M. Goncalve, C. Couto, P. Alpuim, A. G. Rolo, F. Völklein, J. H. Correia, Optimization of thermoelectric properties on Bi_2Te_3 thin films deposited by thermal co-evaporation, *Thin Solid Films* 518, № 10, 2816 (2010). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.038>
32. Luciana W. da Silva, Massoud Kaviany, Citrad Uher, Thermoelectric performance of films in the bismuth-tellurium and antimony-tellurium systems, *J. Appl. Phys.* 97, № 11, 1 (2005). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1914948>
33. H. Zou, D.M. Rowe, 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, № 1-2, 270 (2002). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00077-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00077-9)
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). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00247-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(96)00247-3)
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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.09.012>
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. Grützmacher, 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). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00089-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00089-8)
42. A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thin films, *Thin Solid Films* 280, № 1-2, 61 (1996). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08221-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)08221-2)
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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3147870>
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). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1600524>
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). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90047-H](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(90)90047-H).
46. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Philadelphia, PA: ASTM, 1967).

Поступила в редакцию 16.04.2015.