УДК 537.312:621.383

І.В. Курило¹, І.О. Рудий¹, І.Є. Лопатинський¹, М.С. Фружинський¹, І.С. Вірт², Т.П. Шкумбатюк² ¹Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики; кафедра напівпровідникової електроніки ² Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК Ві₂Te₃, Sb₂Te₃ ТА НАДСТРУКТУР Ві₂Te₃ / Sb₂Te₃, ОТРИМАНИХ ІМПУЛЬСНИМ ЛАЗЕРНИМ ОСАДЖЕННЯМ

© КурилоІ.В., Рудий І.О., Лопатинський І.Є., Фружинський М.С., Bipm I.C., Шкумбатюк Т.П., 2007

> I.V. Kurilo, I.O. Rudyi, I.Ye. Lopatynskii, M.S. Frugynskii, I.S. Virt, T.P. Shkumbatiuk

THE STRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ THIN FILMS END SUPERLATTICES Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃, OBTAINAD BY PULSED LASER DEPOSITION

© Kurilo I.V., Rudyi I.O., Lopatynskii I.Ye., Frugynskii M.S., Virt I.S., Shkumbatiuk T.P., 2007

> Тонкі плівки Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 та надрешітки Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 змінної товщини отримано за допомогою імпульсного лазерного осадження. Плівки осаджували на підкладки Al_2O_3 та KCl у вакуумі 1×10⁻⁵ мм. рт. ст. за температур 453–523 К. Товщина плівок становила 0.5–1 мкм. Досліджено структуру об'ємного матеріалу мішеней за допомогою методу рентгенівської дифрактометрії. Структуру отриманих плівок досліджено за допомогою методу дифракції електронів високої енергії на просвіт. Питомий опір плівок різної товщини вимірювали в температурному інтервалі 77–300 К.

> Thin films Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and superlattices structures Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 of different thickness have been prepared on Al_2O_3 and KCl substrate in vacuum of 1×10^{-5} Torr by pulsed laser deposition. Samples were obtained when the substrate temperature was 453–523 K. A thickness of films obtained in the range of 0.5–1 µm, depending on a number of shots. The structure of bulk materials of target was investigated by X-ray diffraction method. The structure of laser deposited films was investigated by transmission high-energy electron diffraction method. Electrical resistivity was measured in the temperature range 77–300 K.

Вступ

Сполуки напівпровідників типу V_2VI_3 завдяки їхньому високому коефіцієнту термоелектричного перетворення Z, відомі як матеріали для термоелектричних пристроїв. Зокрема, сполука Bi₂Te₃ є на сьогодні найкращим термоелектричним матеріалом. Щоб одержати ще вищий коефіцієнт Z, Bi₂Te₃ сплавляють із Sb₂Te₃ або Bi₂S₃, які також є сполуками V₂VI₃ з високою ефективністю перетворення. Ці матеріали мають ідентичну структуру та атоми подібного типу. Високий коефіцієнт термоелектричного перетворення потрійних сплавів пояснюється зниженням середнього вільного шляху фононів без одночасного зниження середнього вільного пробігу носіїв заряду в цьому матеріалі [1]. Тенденція мініатюризації термоелектричних пристроїв спонукає досліджувати не тільки властивості масивних зразків, але і властивості тонких плівок цих матеріалів [2–6]. Попередні дослідження показують, що пристрої, створені на основі надрешіток Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 , дають змогу досягти істотного охолодження до 32 К та прокачувати тепловий потік до 700 Bt/cm². Локальне охолодження або нагрівання відбуваються приблизно у 23 000 разів швидше, ніж у пристроях, створених на основі масивних матеріалів [2].

Метою цієї роботи є отримання тонких плівок Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 та надрешіток Bi_2Te_3 / Sb_2Te_3 методом імпульсного осадження, дослідження їхньої структури та впливу умов осадження на електричні властивості цих матеріалів.

Експеримент

Для отримання плівок та надструктур використовували метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Для приготування мішеней Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 використовували елементи Bi, Te та Sb напівпровідникової чистоти 5N (99.999%), які в стехіометричному співвідношенні були поміщені у вакуумовані кварцові контейнери. Полікристалічні зразки отримували за допомогою реакцій синтезу в кварцових контейнерах.

Для випаровування мішеней використовували Nd:YAG лазер з такими параметрами: $\lambda \approx 1064$ нм; $E_{\text{max}} \approx 0.4$ Дж, питома густина енергії $q = 4 \times 10^8$ Вт/см², тривалість імпульсу $\Delta \tau \approx 10$ нс, частота слідування імпульсів $f \approx 1$ Гц. Матеріал мішеней осаджували на підігріті до 180–250° С монокристальні підкладки Al₂O₃ (0001) та свіжі відколи KCl або NaCl (001). Отримано надрешітки з шарами, що чергуються: 26 шарів Bi₂Te₃ та 25 шарів Sb₂Te₃ завтовшки близько 10 нм кожен. Швидкість осадження та товщину плівок контролювали кількістю імпульсів лазера та визначали за допомогою індикатора товщини, встановленого в робочій камері. Структуру та гомогенність вирощеного матеріалу мішеней досліджували методом X-променевої дифрактометрії за допомогою X-променевого дифрактометра ДРОН – 3.0 (Си K_{α} – випромінювання) за схемою $\theta - 2\theta$. Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на просвіт (ДЕВЕ) з використанням електронографа ЭГ – 100А в інтервалі пришвидшувальних напруг 60–80 кВ, а також X-променевої дифрактометрії.

Досліджено електричні властивості отриманих плівок. Температурні залежності питомого опору визначали на плівках, осаджених на підкладках Al₂O₃ (з попередньо нанесеними Au-контактами) в інтервалі температур 80–300 К. Для безпосереднього вимірювання питомого опору плівок у процесі осадження застосували цифровий універсальний електровимірювальний прилад, поєднаний з комп'ютером за допомогою інтерфейсу.

Результати та обговорення

Тонкі плівки Ві₂Те₃, Sb₂Te₃ різної товщини (40–1000) нм та надрешітки Ві₂Te₃ / Sb₂Te₃ (26+25) шарів отримано за допомогою методу ІЛО.

У табл. 1. подано результати рентгенодифракційних досліджень синтезованих мішеней Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃. Ідентифіковано піки на дифрактограмах та розраховано експериментальні значення міжплощинних відстаней d_{hkl} . Отримані значення порівнювали з табличними стандартними величинами d_{hkl} (ASTM [7]). Можна зазначити дуже добре узгодження експериментальних d_{hkl} зі стандартними значеннями. Встановлено, що структура масивних синтезованих матеріалів Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃ є гексагональною. Параметри решітки становлять: a = 4.3837, c = 30.496 Å для Bi₂Te₃ та a = 4.2616, c = 30.456 Å для Sb₂Te₃.

Розраховані за рентгенодифрактограмами (рис. 2) екпериментальні значення d_{hkl} плівок Bi₂Te₃ завтовшки 1000 нм, отриманих за T_{niokn} = 200 °C, порівнювали зі стандартними значеннями (таблиця). Рентгенодифрактограма свідчить, що структура плівки є такою самою, як і масивного матеріалу.

Середній розмір кристалітів, які формують плівку, визначали за півшириною максимуму піка за формулою Шеррера [8]

$$L = (0.9\lambda / B\cos\theta_{\rm B}), \tag{1}$$

де *L* – середній розмір кристаліта (нм), *λ* – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (нм), *B* – півширина піка в радіанах, *θ_B* – кут дифракції. Розрахований середній розмір кристалітів становив близько 500 Å. Середній розмір кристалітів, які формують плівку Sb₂Te₃, отриману в тих самих умовах, що і плівка Bi₂Te₃, був меншим і становив приблизно 180–200 Å.



Рис. 1. Рентгенодифрактограма плівки Ві₂Те₃ завтовшки 1000 нм, отриманої методом ІЛО за Т_{підкл} = 200 °С

Табличні та експеримент	альні значення d _{hk}	1 масивних кри	исталів та плівок
Bi ₂	Te ₃ , Sb ₂ Te ₃ та Bi ₂ Te	e ₃ /Sb ₂ Te ₃	

Табличні (AS	величини ТМ)	Експериментальні значення d _{hkl} (Å)						
d _{hkl} (Å)		Метод РД		Метод РД	Метод електронографії			
		(масивні кристали)		(плівки)	(плівки)			
Bi ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃	hkl	Bi ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃ / Sb ₂ Te ₃
5.0827	5.0760	006	5.0826	5.0760	5.07	_	_	-
3.7673	3.6630	011	3.7673	3.6638	-	_	_	-
3.2230	3.1564	015	3.2230	3.1564	3.21	-	3.195	-
2.690	2.5498	018	2.6899	2.6498	2.68	-	-	-
2.3775	2.3490	0110	2.3775	2.3490	2.36	-	-	-
2.2389	2.2147	0111	2.2389	2.2147	-	-	-	-
2.1919	2.1308	110	2.1918	2.1308	2.19	2.185	2.207	-
2.0331	2.0304	0015	2.0330	2.0304	2.037	-	-	2.051
1.9956	1.9779	0113	1.9956	1.9779	1.98	-	-	-
1.8125	1.7660	025	1.8124	1.7660	1.81	1.883	1.776	-
1.6942	1.6920	0018	1.6942	1.6920	1.689	1.701	_	1.660
1.6115	1.578	0210	1.6115	1.5782	1.60	-	1.559	-
1.4906	-	1115	1.4905	-	1.48	1.490	_	1.503
-	1.470	1019	_	1.4699	-	-	-	-
1.4522	1.450	0021	1.4521	1.4502	-	-	-	1.432
1.4149	1.408	0120	1.4149	1.4076	-	-	-	-
1.3968	1.3597	125	1.3967	1.3597	1.397	1.396	1.381	
1.3405	1.3249	1118	1.3404	1.3250	-	-	-	-
1.2984	-	1210	1.2983	_	-	-	-	1.301
1.2655	1.2303	030	_	1.2302	_	_	1.253	-
1.1888	1.1742	0220	_	1.1745	_	1.185	_	1.182
_	1.1563	1025	_	1.1568		_	_	-
1.1207	_	0126	_	_	_	_	_	_

На рис. 2. подано електронограми плівок Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ та надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃, осаджених за $T_{підкл.} = 180^{\circ}$ С на свіжі відколи лужногалоїдного монокристала KCl. Товщина плівок Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃ становила близько 400 Å. Надрешітки Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ отримано почерговим осадженням шарів Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃ (26+25). Товщина кожного шару становила близько 8–10 нм (за швидкості осадження близько 1 нм/імп). Розшифровано електронограми та розраховано міжплощинні відстані d_{hkl} (таблиця). Показано добре узгодження з табличними даними масивних матеріалів. На електронограмі (рис. 2, *a*) бачимо упорядковану кристалічну структуру (текстурований полікристал) плівки Bi₂Te₃. Плівка Sb₂Te₃ є полікристалічною. Рефлекси від полікристала досить розмиті, що свідчить про дрібнодисперсність конденсату. Оцінено середній розмір кристалітів, які формують цю дифракційну картину. Застосовано формулу Шеррера з поправками на довжину хвилі електронів та геометрію в умовах дифракції електронів. Треба зазначити, що теорія розмиття максимумів рентгенівського розсіяння малими кристалітами успішно використовується і до розсіяння електронів [9]. На електронограмі від надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ (рис. 2, *в*) теж помітне деяке впорядкування кристалітів, яке є проміжним для чистих сполук Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃, осаджених у тих самих умовах.

На нашу думку, причиною відмінності кристалічної впорядкованості конденсатів може бути недостатня кінетична енергія атомів та молекул, які досягають поверхні підкладки, а також недостатня їхня латеральна рухливість для досягнення стану рівноваги. Причинами відмінності кристалічної упорядкованості конденсатів можуть бути значні відмінності кінетичних параметрів: коефіцієнтів термічної акомодації молекул та атомів, які взаємодіють з поверхнею; часів життя на поверхні та енергії зв'язаних станів; коефіцієнтів прилипання. Мало досліджень щодо конгруентності (неконгруентності) в умовах термічного випаровування Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃. Тому у більшості праць, присвячених дослідженню тонких плівок цих сполук, використовували плівки, одержані методом вибухового випаровування (flash method), який сприяє збереженню стехіометрії та зводить до мінімуму розкладання вихідних матеріалів. Треба очікувати, що за аналогією зі сполуками II–VI, випаровування та абляції за допомогою лазера можуть бути перспективними порівняно з методами молекулярно-променевої та парофазної епітаксій з метал-органічних сполук.



Рис. 2. Електронограми від плівок, отриманих методом ІЛО за Т_{підкл.} = 180 °C на підкладках KCl: Bi₂Te₃ (a), Sb₂Te₃ (б) та надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ (в)

Дослідження електричних властивостей дає змогу отримати інформацію про ступінь досконалості структури плівок, природу та концентрацію дефектів у них, а також, разом із систематичними дослідженнями процесів кристалізації, слугувати ефективним засобом розроблення тонкоплівкової технології сполук V₂VI₃. Систематизація результатів щодо цих сполук є досить важкою, як і в разі сполук II–VI [10]. Це пов'язано насамперед зі складністю процесів випаровування та конденсації цих матеріалів, а також відсутністю загальноприйнятих критеріїв, які необхідно враховувати для отримання цих плівок. Через дрібнодисперсну кристалічну структуру розсіяння носіїв струму, спричиненою міжкристалітними бар'єрами, плівки, отримані за $T_{підкл.} = 180-$ 250 °C, очевидно, повинні бути низькоомними внаслідок надлишку у них металевого компонента. Шари складаються з кристалітів розміром у декілька десятків ангстремів і містять неконтрольовану кількість чистих компонентів. Це призводить до неоднозначності експериментальних результатів. Із збільшенням та зменшенням коефіцієнта конденсації компонентів сполуки питомий опір змінюється складним чином. При цьому на питомий опір все більше впливають як методика експерименту, так і склад вихідних матеріалів. Для аналізу чинників, які визначають рухливість носіїв заряду в тонких плівках, треба враховувати її значення в масивному матеріалі, а також особливості будови конденсатів. Треба насамперед зазначити, що плівки складаються з окремих кристалітів, на межах яких відбувається розсіяння носіїв заряду, що важливіше у дрібнодисперсніших плівках. Крім цього, за досить малих товщин зразків стає значним розсіяння носіїв заряду поверхнею [10].

Температурні залежності питомого опору плівок Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ та надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ зображено на рис. З. Як бачимо, ці залежності для плівок, отриманих при $T_{\text{підкл.}} = 200$ °C, суттєво відрізняються між собою. Ступінь кристалічного упорядкування та розміри кристалітів Bi₂Te₃ є більшими ніж у плівках Sb₂Te₃, що випливає з аналізу та розрахунків рентгенодифрактограм та електронограм. Температура підкладок $T_{\text{підкл.}} = 250^{\circ}$ С за цього методу осадження не є, як ми вважаємо, прийнятною для цих сполук. Помітне істотне зменшення питомого опору (рис. З, б) для всіх конденсатів. Температурні залежності питомого опору не характерні для напівпровідникових матеріалів. Це може бути наслідком часткового ревипаровування одного з компонентів (у цьому разі – неметалу) з поверхні підкладки та відповідного порушення стехіометрії конденсату та переважання металічних властивостей над неметалічними.



Рис. 3. Гемпературні залежності питомого опору плівок за різних температур пілкладки: $T_{підкл.} = 200 \ ^{\circ}C(a)$ та $T_{підкл} = 250 \ ^{\circ}C(b)$

Температурну залежність електропровідності для власного напівпровідника визначають за формулою

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right),\tag{2}$$

де E_A – енергія активації провідності, k – стала Больцмана, σ_0 – температурна незалежна частина провідності [3, 10]. Для власного та домішкового напівпровідника електропровідність є експоненційною функцією температури. Якщо рівняння (2) подати в лінійному вигляді, тобто побудувати графічно в координатах $lg\sigma - T^{-1}$, то енергію активації провідності E_A можна визначати за нахилом цієї залежності. Розраховані за високотемпературною ділянкою температурної залежності питомого опору (рис. 3) значення енергії активації провідності плівок надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃ при температурах підкладки 200 °C та 250 °C становлять 0.11 та 0.07 еВ відповідно. Одержано також температурні залежності питомого опору тонких плівок різної товщини (10– 1000 нм), нарощених на підкладки зі сапфіру. Товщину плівок оцінено за кількістю імпульсів лазера. Температура підкладок у процесі осадження становила 200° С. На температурних залежностях (300–77 К) питомого опору (рис. 4) спостерігаємо розмірний ефект, який проявляється у зміні енергії активації провідності залежно від товщини. Зокрема, за товщин плівок порядку 10 нм величина енергії активації перевищує 3 еВ, що значно відрізняється від цієї енергії у разі масивного матеріалу. Енергія активації провідності масивного Bi_2Te_3 становить 0.13 еВ (300 К). В області домішкової провідності (за температур, нижчих за 150 К) спостерігаємо значні зміни рухливості, характерні для фононного механізму розсіяння.



Рис. 4. Температурні залежності питомого опору плівок Bi₂Te₃ різної товщини

На рис. 5. зображено залежності питомого опору плівки Ві₂Те₃ від часу її осадження, одержані вимірюваннями безпосередньо під час росту. На початкових стадіях росту спостерігаємо досить різке зростання питомого опору внаслідок збільшення кількості кристалітів-зародків на поверхні підкладки. Треба зазначити, що ІЛО характерне тим, що суцільне заростання поверхні підкладки плівкою відбувається набагато швидше, ніж за умов термічного осадження. За деякий час (близько 25 с) спостерігаємо пік зростання питомого опору (дивись вставку на рис. 5), пов'язаний, на нашу думку, зі збільшенням частки металевого компонента у плівці, тобто порушеннями стехіометрії. Зі збільшенням часу осадження плівки, а отже, її товщини, залежність питомого опору від часу осадження наближається до насичення. Ріст плівки стабілізується, матеріал, який подається до поверхні, візначається на збільшення розміру кристалітів та товщини плівки.



Рис. 5. Залежність питомого опору плівки Ві₂Те₃ від часу осадження

Висновки

1. Синтезовано гомогенні матеріали сполук Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ для використання їх як мішеней для імпульсного лазерного осадження тонких плівок та надрешіток.

2. Проведено фазовий аналіз та досліджено структуру синтезованих матеріалів за допомогою Х-променевої дифрактометрії. За допомогою методу дифракції електронів високих енергій досліджено структуру тонких плівок Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ та надрешіток Bi₂Te₃ / Sb₂Te₃, отриманих методом імпульсного лазерного осадження.

3. Досліджено електричні властивості отриманих плівок та надрешіток, зокрема залежність питомого опору плівок від температури та товщини плівок. Температурні залежності показують, що плівки характеризуються напівпровідниковими властивостями. Унаслідок розмірного ефекту енергія активації залежить від товщини плівок та розміру кристалітів, які формують конденсати.

1. Ioffe A. Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, 1957. 2. Venkatasubramanian R., Silvola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperatur figures of merit // Nature. – 2001. – Vol. 413, October. – P. 597 – 602. 3. Ganesan P.G., Damodara V. Das Thickness and temperature effects on electrical resistivity of (Bi_{0.5}Sb_{0.5})₂Te₃ thin films // Materials Letters. – 2006. № 60. – P. 2059 – 2065. 4. Sathyamoorthy R., Dheepa J., Subbarayan A. Electrical conduction studies on Bi₂Te₃ thin films // Journal of Crystal Growth. – 2005. № 281. – P. 563 – 570. 5. Xingkai Duan, Junyou Yang, Wei Zhong, Wei Zhu, Siqian Bao, Xi'an Fan Synthesis of Bi₂Te₃ nanopowders by vacuum arc plasma evaporation // Powder Technology. – 2007. № 172. – P. 63 – 66. 6. Goncalves L.M., Couto C., Alpuim P., Rowe D.M., Correia J.H. Thermoelectric microstructures of Bi₂Te₃ for aself-calibrated micropyrometer // Sensors and Actuators. – 2006. – № 130 – 131. – P. 346 – 351. 7. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) diffraction data card, published by American Society for Testing and Materials (ASTM). 8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат. 1977. – 480 с. 9. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. – М.: Изд. АН СССР. 1949. – 406 с. 10. Калинкин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений А ^{II}B^{VI}. – Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1978. – 310 с.