

Получение тонких пленок теллурида висмута на полиимидных подложках методом импульсного лазерного осаждения

© А.Е. Шупенев, И.С. Коршунов, А.Г. Григорьянц

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005 Москва, Россия.

E-mail: ash@bmstu.ru, korshunovivan@gmail.com, mt12@bmstu.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2019 г.

Принята к публикации 7 ноября 2019 г.

В настоящей работе сообщается об особенностях получения тонких термоэлектрических пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с характерной толщиной ~ 300 нм на полиимидном материале методом импульсного лазерного осаждения. Рассмотрено влияние температуры роста, давления и расстояния между мишенью и подложкой на свойства пленок. Достигнуты высокие значения коэффициента Зеебека 220 и -200 мкВ/К, но факторы электрической мощности для пленок p - и n -типа составили 9.7 и 5.0 мкВт/см \cdot К 2 соответственно из-за достаточно высоких сопротивлений пленок.

Ключевые слова: тонкие пленки, импульсное лазерное осаждение, термоэлектрический эффект, теллурид висмута, полиимид.

DOI: 10.21883/FTP.2020.03.49038.9196

1. Введение

Термоэлектрические материалы в виде тонких пленок перспективны для использования в микрогенераторах и измерительной технике. Эффективность термоэлектрических материалов описывается следующим выражением [1]:

$$ZT = T \cdot \alpha^2 \sigma / k = PF \cdot T / k, \quad (1)$$

где ZT — безразмерный параметр термоэлектрической добротности; α , ρ , k — коэффициент Зеебека, удельное электрическое сопротивление и теплопроводность термоэлектрического материала, T — средняя абсолютная температура. С учетом того что определение теплопроводности тонких пленок представляет собой достаточно трудную задачу [2,3], эффективность пленок зачастую описывается электрическим фактором мощности — PF . Для генераторных изделий важны высокие значения PF , а для измерительной техники важны высокие значения α .

Материалы на основе теллурида висмута являются наиболее используемыми и эффективными материалами для комнатного (от 0 до 300°C) диапазона температур, причем наиболее эффективные их виды обладают сложной стехиометрией. Традиционными представителями высокоэффективных материалов на основе теллурида висмута являются $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [1]. Серьезную проблему представляет получение таких материалов в виде тонких пленок физическими методами осаждения в вакууме в виду следующих причин.

— Значительная, на много порядков, разница парциальных давлений входящих в формулу элементов приводит к неоднородному разлету испаряемого в условиях вакуума материала мишени;

— значительное реиспарение легколетучих элементов (Te, Se) при высоких - температурах подложки;

— малый коэффициент прилипания Te (< 0.6) при температурах подложки менее 300°C [4].

Метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) получил свое развитие именно благодаря возможности получения пленок сложной стехиометрии на примере ВТСП соединений [5,6]. Высокие энергии частиц разлета (1–100 эВ) плазмы нивелируют разницу парциальных давлений [7], что приводит к конгруэнтному переносу материала мишени на подложку. Образованное данным методом плазменное облако значительно отличается своей структурой от большинства методов физического испарения в вакууме и представляет собой положительные ионы осаждаемых частиц, заключенные в единую внешнюю электронную оболочку [8–10]. Таким образом, при достижении плазменного облака осаждаемых частиц сначала происходит активация поверхности за счет электронного облака плазмы, что оказывает положительное влияние на коэффициент прилипания. Возможность использования защитной атмосферы в данном случае используется с целью уменьшения реиспарения легколетучих компонентов пленок [11].

Данный метод успешно применяется для получения тонких пленок теллурида висмута на твердых подложках [12,13]. Наилучшие результаты достигаются при температурах подложки в районе 300°C и давлении защитных газов в диапазоне 0.1–1.0 Торр [14–17]. Наблюдается большой разброс по наилучшим достигнутым свойствам термоэлектрических пленок двойных и тройных систем: сообщается о коэффициентах Зеебека от 100 до 220 мкВ/К и электрических факторах мощности от 1 до 35 мкВт/см \cdot К [18–21].

Современной тенденцией является исследование возможностей гибкого исполнения изделий. Поэтому в данной работе исследовался вопрос получения высокоэффективных термоэлектрических тонких пленок

на гибких полиимидных подложках, которые обладают необходимой термической стойкостью в области температур осаждения, низкой теплопроводностью ($0.14 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$), а также коэффициентом термического расширения ($12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), близким к теллуриду висмута ($20 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$).

В связи с этим в настоящей работе изучалась проблема получения высокоэффективных тройных твердых растворов теллурида висмута *p*- и *n*-типа проводимости в виде тонких пленок на полиимидных подложках методом импульсного лазерного осаждения. Новизной исследования считается получение пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ на полиимидном материале методом ИЛО, а также рассмотрение влияния расстояния между мишенью и подложкой на термоэлектрические свойства получаемых пленок.

2. Методика эксперимента

Для осаждения тонких пленок использовался KrF-экимерный лазер ComrexPro102F с длительностью импульса 30 нс и длиной волны 248 нм с углом падения на мишень 45° . Осаждение пленок осуществлялось при различных температурах подложек $20\text{--}400^\circ\text{C}$, расстояниях от мишени до подложки $70\text{--}130 \text{ мм}$, давлениях $10^{-7}\text{--}1 \text{ Торр}$ защитного газа (Ar 99.99%) и плотностях энергии лазерного излучения $1.0\text{--}2.5 \text{ Дж/см}^2$. Для обеспечения однородности слоев использовалось вращение мишени и подложки, а также движение луча по поверхности мишени. Для обеспечения чистоты поверхности пленок производилась полировка поверхности мишеней перед каждым технологическим процессом.

В качестве мишеней использовались цилиндрические монокристаллические слитки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ диаметром 25 мм, порезанные механически на таблетки высотой $\sim 1 \text{ см}$. Согласно паспортным данным, материалы *p*- и *n*-типа обладают коэффициентом Зеебека 205 ± 5 и $200 \pm 10 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, электропроводностью 1050 ± 150 и $950 \pm 150 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно и теплопроводностью $\sim 1.4 \pm 0.05 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В качестве подложек использовался полиимидный материал, аналогичный Kapton, толщиной 100 мкм.

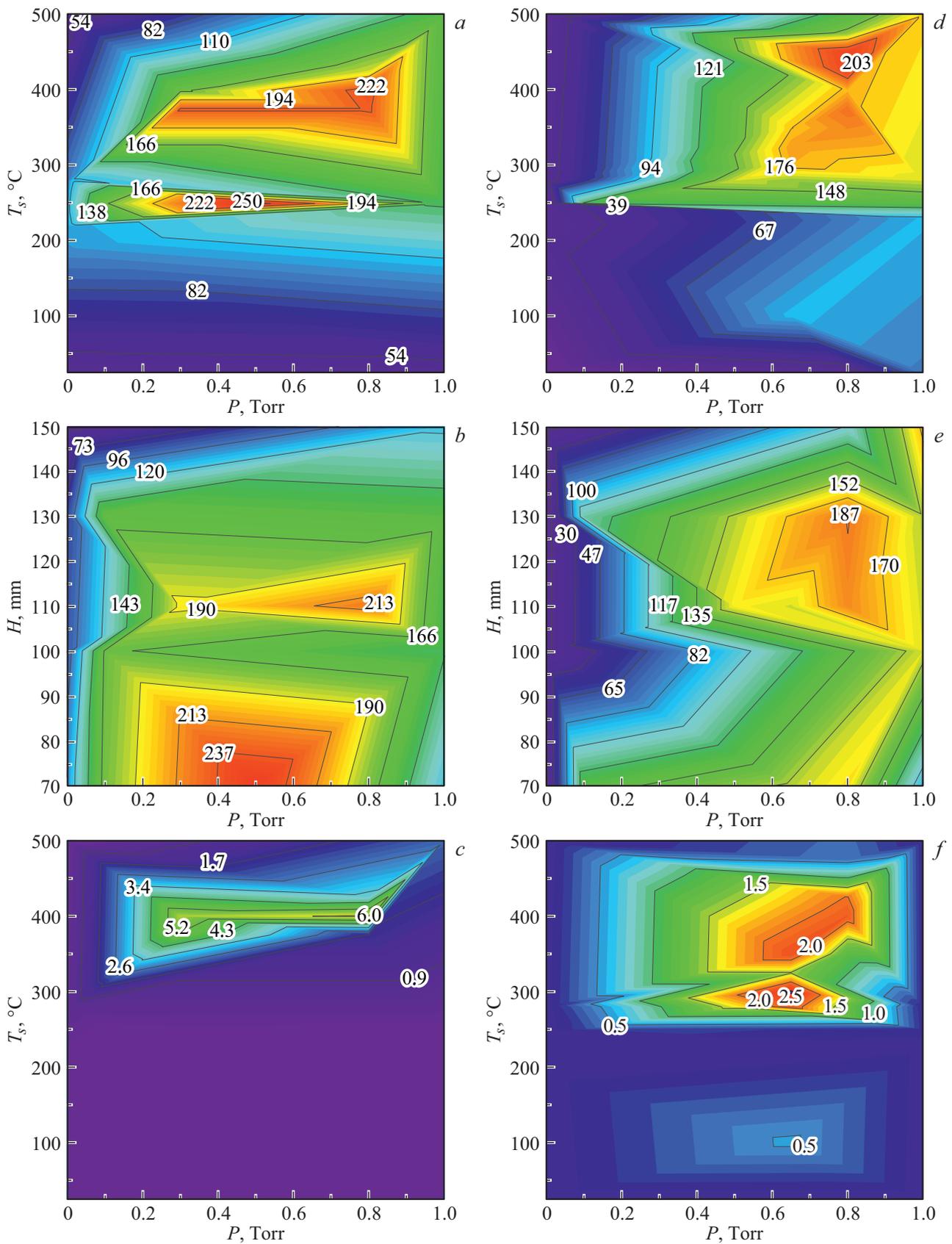
Для определения коэффициента Зеебека использовался стандартный двухзондовый метод, а для определения удельного электрического сопротивления стандартный четырехзондовый метод в линейной геометрии с расстоянием между зондами 1.7 мм. Определение коэффициента Зеебека и удельного электрического сопротивления производилось в одних и тех же участках образцов.

Определение толщины пленок проводилось методами профилометрии в условиях чистой комнаты профилометром KLA-Tencor P17 и атомно-силовой микроскопии с использованием Ntegra Spectra в полуконтактном режиме путем измерения высоты ступеньки между поверхностью пленки и подложки. Элементный анализ

проводился для мишеней и наилучших образцов на Quanta SEM с приставкой EDAX.

3. Результаты и обсуждение

Основная серия экспериментов составила более 100 образцов пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, полученных на полиимидных подложках. Основные результаты приведены на рисунке. Коэффициент Зеебека пленок напрямую связан со стехиометрией получаемых пленок таким образом, что высоким коэффициентом Зеебека могут обладать только тройные системы, близкие к стехиометричному составу. При низких температурах подложки подвижность атомов на подложке и коэффициент прилипания — низкие [4], что традиционно затрудняет получение стехиометричных многокомпонентных пленок на поверхности при комнатной температуре, и в данном случае обуславливает низкие коэффициенты Зеебека у пленок обоих типов проводимости. Высокие коэффициенты Зеебека наблюдаются уже при достижении температуры в 250°C для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и 350°C для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ и достигают $\sim 200 \text{ мкВ/К}$. При дальнейшем повышении температуры подложки коэффициент Зеебека начинает снижаться, что обусловлено началом значительных процессов реиспарения легколетучих компонент, и во многих работах более высокие температуры роста не исследуются, хотя характер зависимостей похож [20]. В нашей работе можно наблюдать, что при дальнейшем увеличении температур подложек проявлялась новая тенденция к увеличению коэффициента Зеебека в обоих случаях для образцов *p*- и *n*-типа. Природа наличия подобных двойных экстремумов коэффициента Зеебека от температуры роста остается предметом дальнейшего изучения. Повышенные температуры роста, $350\text{--}400^\circ\text{C}$, близки к началу фазовых превращений [22], что позволяет выдвинуть предположение о структурной разнице пленок в наблюдаемых экстремумах, обуславливающей их разные термоэлектрические свойства. Прямое исследование структурных свойств электронно-оптическими методами, традиционно применяемыми в случае использования твердых подложек [15,16], затруднено в силу высокой шероховатости и отклонением от плоскости гибких полиимидных подложек. Таким образом, наилучшие образцы пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ были получены при 350°C с коэффициентом Зеебека 220 мкВ/К . Следует отметить, что повышенные температуры роста *p*-типа оказались оптимальными и с точки зрения электрического фактора мощности, и, как видно, наилучшие образцы обладают значением PF в $9.7 \text{ мкВт/см} \cdot \text{К}^2$. Это обусловлено падением удельного электрического сопротивления образцов пленок *p*-типа в несколько раз при температурах $350\text{--}400^\circ\text{C}$ по сравнению с 250°C . Для пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ рост при повышенных температурах приводит к увеличению удельного электрического сопротивления и не дает преимуществ в итоговом значении PF , который составил $5.0 \text{ мкВт/см} \cdot \text{К}^2$ для пленок,



Зависимости коэффициента Зеебека, α , от температуры роста, T_s , и давления защитного газа в камере P для p - (a) и n -типов (d); коэффициента Зеебека, α , от расстояния между мишенью и подложкой, H , и давления защитного газа в камере P для p - (b) и n -типов (e); фактора мощности, PF , от температуры роста, T_s , и давления защитного газа в камере P для p - (c) и n -типов (f).

выращенных при 350°C. Предположительно, большое значение удельного сопротивления, получаемого в пленках, может быть связано с неориентированной структурой полиимидной подложки и снижением подвижности носителей из-за наличия большеугловых границ между кристаллитами.

Остаточное давление в камере контролирует интенсивность реиспарения [11]. Мы проверили экспериментально диапазон давлений от вакуума 10^{-7} до 1.0 Торр, и можно видеть, что в условиях вакуума достичь высоких термоэлектрических свойств не получается, как для p -типа, так и для n -типа. Можно видеть, что область оптимальных давлений для обоих типов находится в диапазоне от 0.2 до 0.8 Торр. Также можно видеть, что пленки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ значительно менее чувствительны к давлению, чем $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, что обусловлено значительно более выраженной летучестью Se и его малым содержанием. В литературе обычно встречается немного более низкий диапазон оптимальных давлений — от 0.1 до 0.6 Торр [16,20,23], чем в данной работе, который составляет 0.4–0.8 Торр. Стоит отметить, что электрическое сопротивление пленок всегда увеличивалось с увеличением давления, и в нашей работе наилучшие образцы обладают высокими значениями удельного электрического сопротивления по сравнению с исходным материалом и лучшими образцами, полученными методом ИЛО в работах [18,19,24], значение PF которых достигает 22–33 мВт/см \cdot К 2 . Следует отметить, что из-за особенностей роста пленок их электрические свойства зависят от морфологии и материала подложки, чем можно объяснить повышенные электрические сопротивления пленок в данной работе и что является предметом дальнейших исследований. Однако принципиальная возможность достижения высоких свойств многокомпонентных пленок теллурида висмута на полиимидных подложках показана в ряде работ [25,26].

Расстояние между подложкой и мишенью влияет на физические процессы разлета газоплазменного облака, а именно интенсивность диффузии легколетучих компонент, энергетическую структуру плазмы, а также геометрические характеристики получаемых пленок [11]. Толщина пленок $h(x, y)$ в случае прямоугольного профиля лазерной обработки в фокальной плоскости описывается следующим выражением [27,28]:

$$h(x, y) = h_0 \left(\cos^m \arctg \left(\frac{x}{H} \right) \right) \left(\cos^n \arctg \left(\frac{y}{H} \right) \right), \quad (2)$$

где h_0 — максимальная толщина пленки, n, m — коэффициенты разлета плазмы в ортогональных плоскостях, H — расстояние между мишенью и подложкой. Нетрудно увидеть, что увеличение расстояния H способствует получению большей площади однородности толщины пленок, что важно при производстве изделий. Многие лабораторные установки ИЛО не позволяют изменять данное расстояние, которое составляет чаще всего 40–80 мм [12,23,29,30]. Из нашей работы видно, что расстояние H оказывает различное влияние

на термоэлектрические свойства осаждаемых пленок в зависимости от давления в камере. Из рисунка видно, что при низких P влияние H не существенно. Примечательно, что расстояние H , равное 110 мм, оказалось оптимальным для обоих типов получаемых пленок, что может оказаться удобным в технологии при создании изделий.

4. Заключение

Экспериментально установлена принципиальная возможность получения качественных тонких пленок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ методом ИЛО на полиимидных подложках. Достигнуты высокие значения коэффициента Зеебека, 220 и –200 мВ/К, но факторы электрической мощности для пленок p - и n -типа составили 9.7 и 5.0 мВт/см \cdot К 2 соответственно из-за достаточно высоких сопротивлений пленок. Отмечается значительное влияние расстояния между мишенью и подложкой на свойства пленок, а наилучшие результаты получены при значении 110 мм для обоих типов пленок, что вместе с кинематическими особенностями позволило обеспечить высокие термоэлектрические свойства пленок на участке диаметром 80 мм. Повышенные электрические сопротивления и структурные особенности пленок остаются предметом дальнейшего изучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature*, **7**, 105 (2008).
- [2] M. Hainan Wang. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, 2102 (2009).
- [3] A.J. Schmidt, R. Cheaito, M. Chiesa. *Rev. Sci. Instrum.*, **80** (9), 094901 (2009).
- [4] P.H. Le, C-N. Liao, C.W. Luo, J. Leu. *J. Alloys Compd.*, **615**, 546 (2014).
- [5] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- [6] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Rouleau. *Science*, **273**, 898 (1996).
- [7] R.K. Singh, J. Narayan. *Phys. Rev. B*, **41** (13), 8843 (1990).
- [8] B. Toftmann, J. Schou, S. Canulescu. *Appl. Surf. Sci.*, **278**, 273 (2013).
- [9] T.N. Hansen, J. Schou, J.G. Lunney. *Appl. Phys. A*, **69**, S601 (1999).
- [10] О.А. Новодворский. Автореф. док. дис. (Шатура, ФБГУ ИПЛИТ РАН, 2012).
- [11] J. Schou. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (10), 5191 (2009).
- [12] A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer. *Thin Sol. Films*, **280** (1-2), 61 (1996).
- [13] A. Dauscher, B. Lenoir, O. Boffou, A. Jacquot. *Proc. SPIE*, **4762**, 52 (2002).

- [14] A.A. Aziz, M. Elsayed, H.A. Bakr, J. El-Rifai, T. Van der Donck, JP. Celis, V. Leonov, P. Fiorini, S. Sedky. *J. Electron. Mater.*, **39** (9), 1920 (2010).
- [15] H.-C. Chang, T.-H. Chen, W.-T. Whanga, C.-H. Chen. *J. Mater. Chem. A*, **19**, 1 (2015).
- [16] M. Ohta, H. Obara, A. Yamamoto. *Mater. Transactions*, **50** (9), 2129 (2009).
- [17] Y. Deng, H. Liang, Y. Wang, Z. Zhang, M. Tan, J. Cui. *J. Alloys Compd.*, **509** (18), 5683 (2011).
- [18] T.T. Sun, J. Ma, Q.A. Yan, Y. Huang, J. Wang, H.H. Hng. *J. Cryst. Growth*, **311** (16), 4123 (2009).
- [19] E. Symeou, M. Pervolaraki, C.N. Mihailescu, G.I. Athanaspoulos, C. Papageorgiou. *Appl. Surf. Sci.*, **336**, 138 (2015).
- [20] L.T.C. Tuyen, P.H. Le, C.W. Luo, J. Leu. *J. Alloys Compd.*, **673**, 107 (2016).
- [21] J. Walachová, R. Zeipl, J. Zelinka, V. Malina. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (8), 081902 (2005).
- [22] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃* (М., Наука, 1972).
- [23] P.H. Lea, C.-N. Liao, C.W. Luoc, J.-Y. Lind, J. Leua. *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 657 (2013).
- [24] A.Li. Bassi, A. Bailini, C.S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, C.E. Bottani. *J. Appl. Phys.*, **105**, 124307 (2009).
- [25] E.I. Rogacheva, A.V. Budnik, M.V. Dobrotvorskaya, A.G. Fedorov. *Thin Sol. Films*, **612** (1), 128 (2016).
- [26] L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo. *Thin Sol. Films*, **518** (10), 2816 (2010).
- [27] С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук. *УФН*, **172** (3), 301 (2002).
- [28] M. Tyunina, K. Sreenivas, C. Bjormander, J. Wittborn, K.V. Rao. *Appl. Surf. Sci.*, **96-98**, 831 (1996).
- [29] A. Bailini, F. Donati, M. Zamboni, V. Russo. *Appl. Surf. Sci.*, **254** (4), 1249 (2007).
- [30] A. Jacquot, B. Lenoir, M.O. Boffoué, A. Dauscher. *Appl. Phys. A*, **69** (1), S195 (1999).

Редактор А.Н. Смирнов

Pulsed laser deposition of bismuth telluride thin films on polyimide substrates

A.E. Shupenev, I.S. Korshunov, A.G. Grigoryants

Bauman Moscow State Technical University,
105005 Moscow, Russia

Abstract Here we report the peculiarities of obtaining p -Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ and n -Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} thin thermoelectric films with a thickness of about 300 nm grown on a polyimide substrate by pulsed laser deposition method. The influence of growth temperature, pressure and target-to-substrate distance on film's thermoelectric properties was investigated. Thermoelectric p - and n -type films exhibit high Seebeck coefficient of 220 and $-200 \mu\text{V/K}$ and low electrical power factors of 9.7 and $5.0 \mu\text{W/cm} \cdot \text{K}^2$ respectively due to relatively high films electric resistances.