

Исследование влияния отжига на структуру пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$

© Н.М. Абдуллаев[¶], С.И. Мехтиева, Н.Р. Меммедов, М.А. Рамазанов, А.М. Керимова

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана,
Аз-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 11 ноября 2009 г. Принята к печати 16 ноября 2009 г.)

Исследована динамика кристаллизации пленочных поликристаллов системы твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$, отожженных при температуре 200–230°C. Показано, что в зависимости от времени и температуры отжига наблюдается образование упорядоченных блоков размером 70–150 нм.

1. Введение

Многие задачи, которые практика ставит перед разработчиками термоэлектрических устройств, могут быть успешно решены с применением пленочных термоэлементов и пленочных термобатерей [1].

В технике термического напыления пленок известен ряд приемов, обеспечивающих получение заданного состава пленок. Их можно разделить на методы быстрого испарения и методы, основанные на регулировании состава паровой фазы. В методе открытого вакуума длина свободного пробега молекул пара намного больше геометрических размеров напылительной камеры и поток вещества от напылителя до подложки, так же как поток вещества, реиспаряющегося с подложки, представляют собой молекулярные пучки, в которых частицы распространяются практически без соударений. При этом конденсация вещества на подложке происходит в существенно неравновесных условиях.

При исследовании пленок сначала была определена температура стеклянной подложки, при которой образуется пленка, отвечающая составу Bi_2Te_3 . Резкое отклонение от состава начинается при возрастании температуры подложки T_s свыше 200°C [2]. Слишком низкая температура подложки препятствует равномерному распределению адсорбируемых атомов; они группируются в „островки“ разной толщины. Наоборот, слишком высокая температура подложки приводит к реиспарению только что осевших атомов [3]. При конденсации Bi_2Te_3 и его твердых растворов на аморфной подложке в условиях, соответствующих росту на слюде монокристаллических ориентированных пленок, формировалась неориентированная поликристаллическая структура. После отжига пленок возникала текстура с ориентацией плоскостей (0001) параллельно подложке [1]. Появление текстуры объясняется автором сильной анизотропией роста зерен в процессе рекристаллизации пленок. При высоких скоростях конденсации ($v_k > 1.5$ нм/с), скоростях роста монокристаллов из расплава ($v_{cr} > 25$ нм/с) и температурах подложки ($T_s > 200^\circ\text{C}$) частицы успевают приобрести огранку до возникновения массивных контактов. Срастание частиц, имеющих форму, близкую к равновесному, происходит по механизму пар–кристалл, при котором образуется пленка с совершенной структурой без коалесценции.

Подобный механизм роста кристаллов характерен для вещества с высокой упругостью паров. Модуль роста пленки соответствует механизму пар–кристалл (ПК). Поддержка величины перенасыщения, соответствующая росту пленки, в ходе эксперимента, согласуется с литературными данными.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в сочетании с методом химического травления исследованы поверхность и объем структуры пленок висмута [4].

В пленках висмута на кинетические параметры существенное влияние оказывают дефекты, вид и концентрация которых определяется методами и режимами изготовления пленок [5].

Для улучшения параметров поликристаллических пленочных термоэлементов нами была поставлена задача исследования методом сканирования на атомно-силовом микроскопе влияния кратковременного (при максимальной температуре) отжига на особенности размеров и роста структуры пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Tb}\rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cl}\rangle$.

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Серии пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Tb}\rangle$ *p*-типа и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cl}\rangle$ *n*-типа проводимости были получены возгонкой синтезированных веществ на установке ВУП-4 в вакууме под давлением $\sim 10^{-3}$ Па. Температура подложек составляла $\sim 200^\circ\text{C}$ при скорости осаждения тонких слоев ~ 2 нм/с [5]. Пленочные образцы толщиной от 70 до 150 нм изготавливались препарированием состава $(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Tb}_{ax}$ ($x = 0.15$) на предварительно подогретые, свежесколотые кристаллы NaCl (для электронографии) и аморфные стеклянные подложки методом „горячей стенки“ (для микроскопических исследований) [2,3].

Получение поликристаллических пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$ облегчается на подложках из покровного стекла, имеющих поверхность с металлическим блеском, даже при достаточно широкой вариации температуры подложек и скорости конденсации 1.5–50 нм/с.

Пленки, осажденные на аморфную поверхность стекла, подвергались отжигу в вакууме для снятия полей упругих напряжений. Полученные серии пленок с указанными выше толщинами были отожжены в вакууме в

[¶] E-mail: nadir_abdulla@physics.ab.az

течение 30 мин при температурах 200–250°C, с последующим понижением температуры в 25°C/мин.

Затем были проведены электронографические исследования пленок. Поликристаллическая структура пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, отожженных в области 200–230°C, подтверждается на основе рефлексов пленок, которые хорошо индуцируются на основе гексагональной решетки поликристалла Bi_2Te_3 ($a = 0.43835$, $c = 3.0487$ нм; пространственная группа $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, $Z = 3$) и согласуются с данными [6].

Структура пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Tb})$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cl})$ исследовалась на атомно-силовом микроскопе NanoScope IIIa фирмы Digital Instruments сканированием падающим лучом, когда тот находился в плоскости, нормальной (или в профильном направлении) к пленке. Также с помощью этого микроскопа изучалась морфология поверхности пленок.

3. Экспериментальные результаты

При получении поликристаллических пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Tb})$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cl})$ на поверхности неотожженных пленок наблюдаются протяженные дислокационные трещины (рис. 1, *a, b*); при отжиге в вакууме при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 30 мин также образуются средние и глубокие трещины. Отжиг при температуре 230°C приводит к образованию продольных дислокационных трещин (рис. 2, *a*). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 230°C дополнительно приводит к образованию и поперечных дислокационных трещин, т.е. сети дислокационных трещин, звенья которой упрядочены и ориентированы под углом 120° друг к другу (рис. 2, *b*).

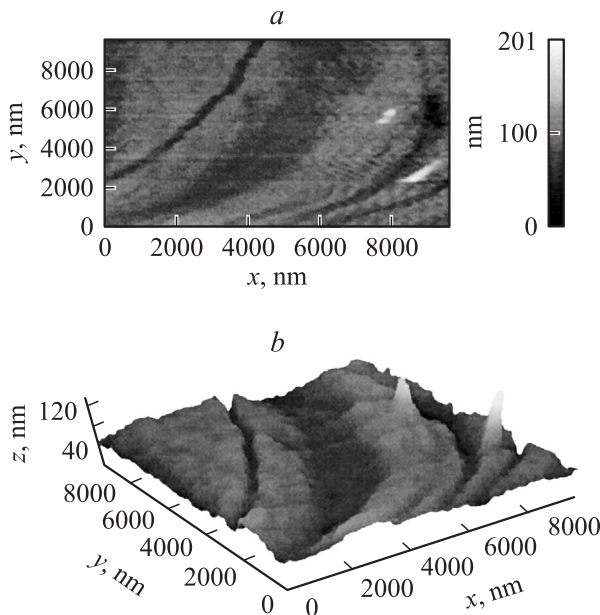


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности неотожженной пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Tb})$: *a* — по вертикали, *b* — профиль.

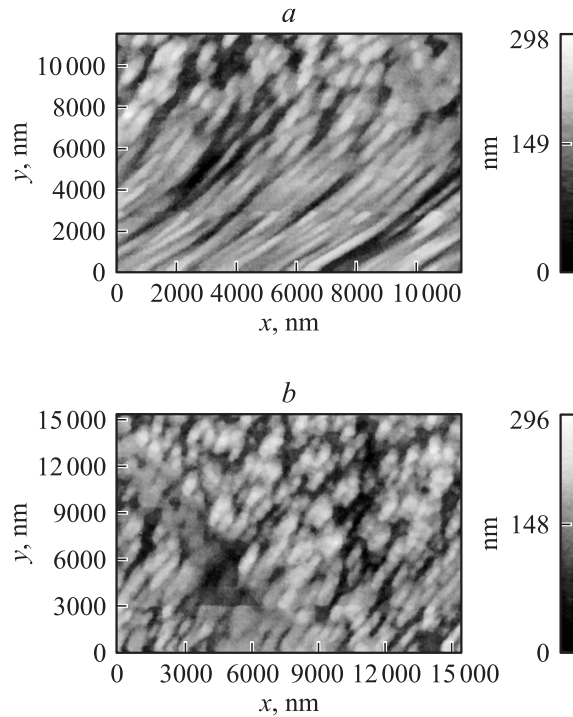


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности (вертикаль) отожженных пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cl})$ при температуре, °C: *a* — 200, *b* — 230.

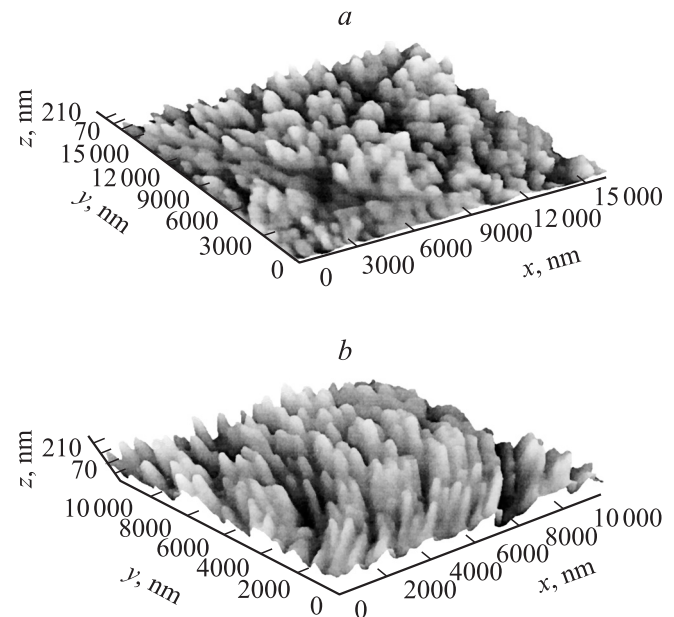


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности (профиль) отожженных пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Tb})$ при температуре, °C: *a* — 200, *b* — 230.

На пленках состава $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$, легированных тербием и хлором толщиной 150 нм, отожженных при 230°C, нанополикристаллической формы, наблюдаются блоки кристаллитов размером 70–150 нм и уменьшение их разориентации до 1–2°. В составе пленок скоплений не встречается (рис. 3, *a, b*).

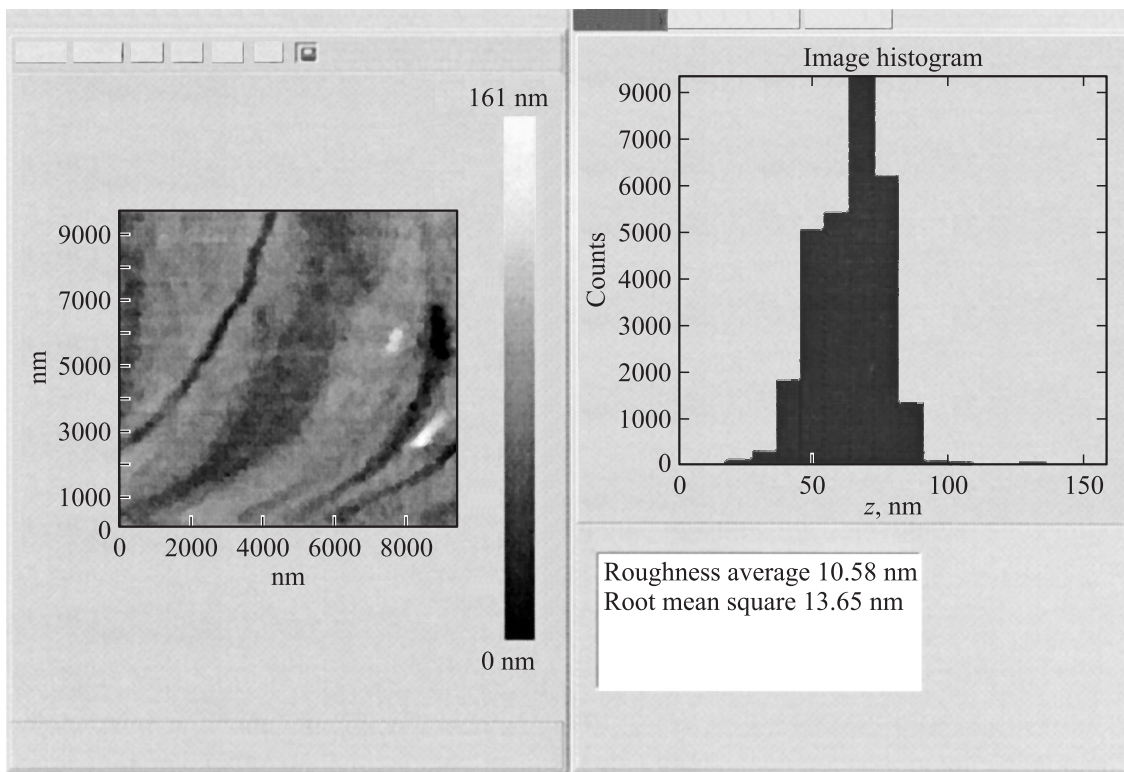


Рис. 4. Гистограмма АСМ-изображения поверхности неотожженной пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Tb})$.

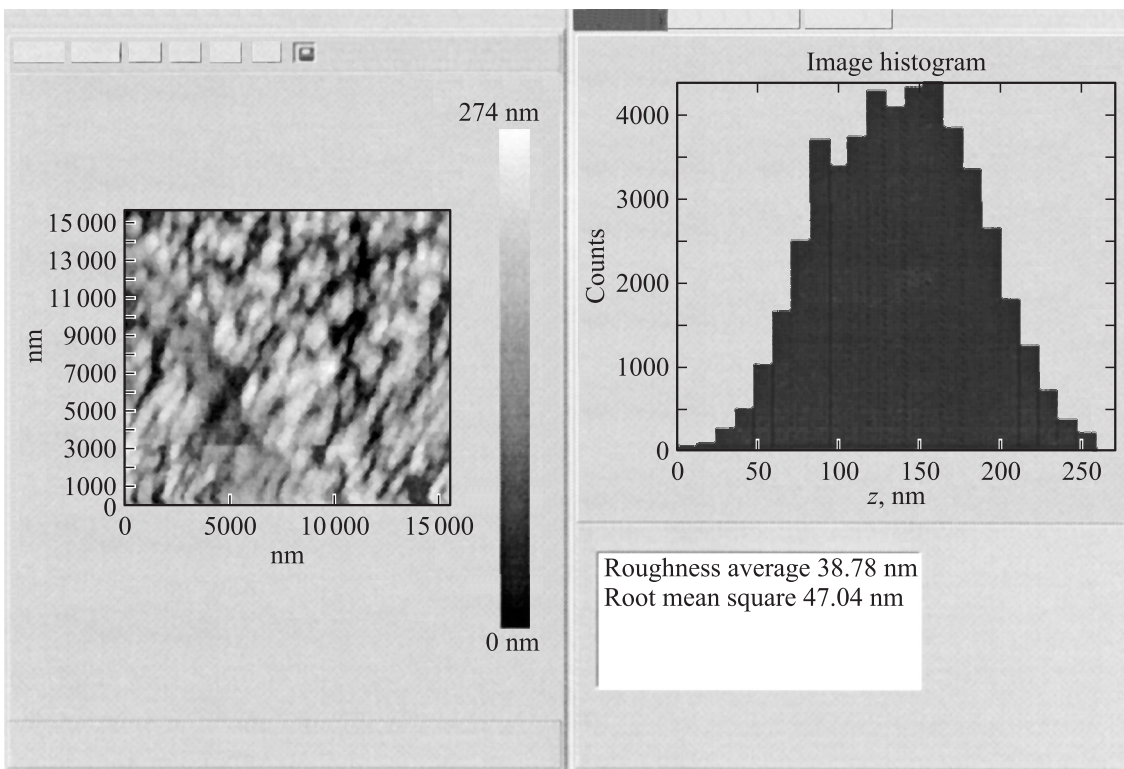


Рис. 5. Гистограмма АСМ-изображения поверхности отожженной при 230°C пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cl})$.

На гистограмме АСМ (рис. 4) приводится изображение средней шероховатости неотожженной пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Tb}\rangle$, которая составляет 10.58 нм, а среднеквадратическая величина размеров зерен соответствует 13.65 нм.

На гистограмме АСМ (рис. 5) приводится изображение отожженной при 230°C пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cl}\rangle$, где средняя шероховатость пленки составляет 38.78 нм, а среднеквадратическая величина размеров зерен соответствует 47.04 нм. Длина блоков-зерен кристаллитов структуры варьируется в интервале от 70 до 150 нм, а толщины блоков могут возрастать от 30 до 60 нм.

4. Обсуждение результатов

Одной из причин образования дислокаций следует считать появление неоднородных термических деформаций в приповерхностных и глубоких слоях поликристаллической пленки при резком отжиге.

Рост трещин в пленках после отжига можно объяснить по модели образования новой поверхности кристаллов со сравнительно небольшими затратами энергии. Так, при записи соотношения Гриффитса часто в первом приближении принимают, что при расширении существующей в объеме кристалла полости работа δA_s , затраченная при увеличении поверхности, равна приращению поверхностной энергии

$$\delta A_s = \gamma \delta S.$$

Здесь S — площадь поверхности полости, γ — поверхностная энергия.

Увеличение коэффициента поглощения можно наблюдать в окрестности крупных дефектов-включений, пор, дислокаций и микротрещин [7]. Непосредственно после напыления пленки имели неориентированную мелкозернистую структуру с размерами зерен 10–13 нм. Отжиг от 200 до 230°C приводит к образованию поликристаллической структуры типа (0001)//(0001) NaCl (подложки) пленок $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Tb}\rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cl}\rangle$, с размерами зерен 70–150 нм. Такой большой рост может быть связан с разными условиями напыления и разной продолжительностью времени отжига [1].

Увеличение шероховатости и величины среднеквадратических размеров зерен пленки, очевидно, связано с процессом кристаллизации и гомогенизации блоков. Образование новой фазы (реакционной диффузии) не происходит, отжиг пленок приводит к дальнейшему совершенствованию структуры.

Данные материалы с большой шероховатостью и, значит, с большим коэффициентом поглощения необходимы для совершенствования существующих термобатарей [8].

В результате напыления на подложках выросла ансамбль наноструктуры, увеличение же времени напыления и температуры отжига приводило к росту блоков и их диаметров, к снижению разориентации.

5. Заключение

Таким образом, исследование на атомно-силовом микроскопе поликристаллических пленок состава $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Tb}\rangle$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cl}\rangle$, полученных термическим напылением на стекло при температуре подложек 200°C, показало, что отжиг при оптимальной температуре 230°C в течение 30 мин приводит к увеличению размеров кристаллитов блоков до 150 нм, а также к упорядочению структуры.

Список литературы

- [1] Н.С. Лидоренко. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985) р. 3, 119, 120.
- [2] Н. Kinoshita, Н. Fujiyasu. *J. Appl. Phys.*, **54** (11), 584 (1980).
- [3] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [4] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **50**, 7 (2008).
- [5] J. Chang, H. Kim, J. Nam, M.H. Jeon, W.Y. Lee. *J. Appl. Phys.*, **98**, 023 906/1 (2005).
- [6] С.И. Мехтиева, Н.М. Абдуллаев, Н.Р. Меммедов, Р.И. Султанов. *Изв. НАН Азербайджана*, XXVII (2), 93 (2007).
- [7] А. Байдуллаева, М.Б. Булах, А.И. Власенко, А.В. Ломовцев, П.Е. Мозоль. *ФТП*, **38** (1), 29 (2004).
- [8] П.Ю. Бутягин, А.Н. Стрелецкий. *ФТТ*, **47**, 832 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

Annealing influence at structure of films $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

N.M. Abdullayev, S.I. Mekhtiyeva, N.R. Memmedov, M.A. Ramazanov, A.M. Kerimova

Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract Dynamics of $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ film polycrystals annealed at 200–230°C have been investigated. Depending on annealing time and temperature the formation of 70–150 nm blocks is observed.