

Лукиянова Л.Н.¹, Бойков Ю.А.¹, Данилов В.А.¹, Волков М.П.^{1,2},
Кутасов В.А.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия,

²Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

1. Введение

Нанотекстурированные гетероэпитаксиальные пленки на основе халькогенидов висмута и сурьмы характеризуются более высокой термоэлектрической эффективностью ZT , чем объемные материалы тех же составов, что связано с селективным рассеянием фононов на межфазных и межкристаллитных границах в пленках [1-3].

Совместное изучение термоэлектрических и гальваномагнитных свойств в пленках и объемных термоэлектриках, дают возможность получить данные об изменении механизма рассеяния носителей заряда [4-7]. Результаты анализа механизмов рассеяния могут быть использованы для выяснения возможности оптимизации термоэлектрических свойств и повышения параметра мощности, что вместе со снижением теплопроводности, характерным для пленок, способствует повышению термоэлектрической эффективности.

2. Образцы для исследований и термоэлектрические свойства

Нанотекстурированные пленки Bi_2Te_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ толщиной 50-800 нм были выращены методом горячей стенки наложках слюды (мусковит). Чтобы избежать неконтролируемой потери легколетучих компонентов в процессе формирования термоэлектрических слоев, технологические параметры их роста были специально оптимизированы. Разность температур Δ подложки и сублимирующей исходной шихты в случае метода горячей стенки находилась в пределах 70-110 градусов. Вакуум в ростовой камере поддерживался на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Ось c в выращенных пленках была четко ориентирована параллельно нормали к плоскости подложки. Азимутальная разориентация монокристаллических блоков в выращенных слоях не превышала 0.5 град.

На поверхности пленок четко видна система равномерно расположенных ступеней роста высотой порядка 1 нм [5].

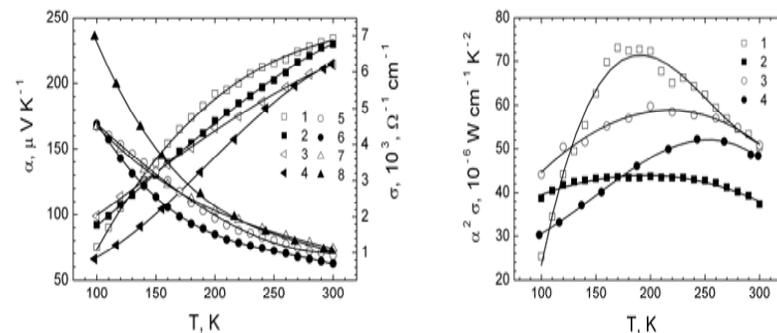


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Зеебека α (1-4) и электропроводности σ (5-8) в пленках Bi_2Te_3 (1, 5) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (3, 7), и объемных образцах [7] Bi_2Te_3 (2, 6) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, легированного Se (4, 8). Температурные зависимости параметра мощности $\alpha^2\sigma$ в пленках Bi_2Te_3 (1) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (3), и объемных образцах Bi_2Te_3 (2) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (4).

Коэффициент Зеебека α электропроводность σ рассматриваемых материалов были измерены в интервале температур 77-300 К (рис. 1, 2). Для сравнения на рис. 1, 2 приведены также зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ для объемных термоэлектриков тех же составов.

Рост коэффициента термоэдс и изменения наклонов температурных зависимостей $\alpha(T)$ по сравнению с объемными термоэлектриками (рис. 1, кривые 1, 2 и 3, 4, рис. 2, кривые 1, 3) указывают на особенности механизма рассеяния носителей заряда в пленках. Кроме того, на характер изменения термоэдс от температуры влияют величины параметров поверхности постоянной энергии, полученные из анализа гальваномагнитных свойств в пленках и объемных термоэлектриках [5, 6, 8]. Обнаруженный характер изменения термоэдс с температурой обеспечивает рост параметра мощности в пленках по сравнению с объемными термоэлектриками (рис. 3, кривые 1, 3 и 2, 4) во всем исследованном интервале температур.

3. Гальваномагнитные свойства

Данные об изменении механизмов рассеяния носителей заряда в пленках и объемных термоэлектриках могут быть получены из анализа

гальваномагнитных и термоэлектрических свойств. Гальваномагнитные свойства были исследованы в эпитаксиальных пленках Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x=1.5$) в широкой области магнитных до 14 Т в температурном интервале 77-300 К.

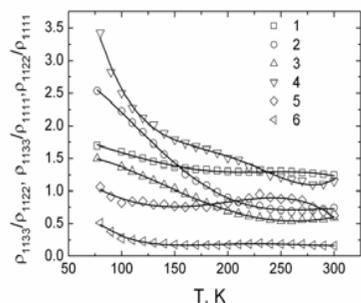


Рис. 4. Температурные зависимости компонентов тензора магнетосопротивления в пленках Bi_2Te_3 (1-3) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (4-6).

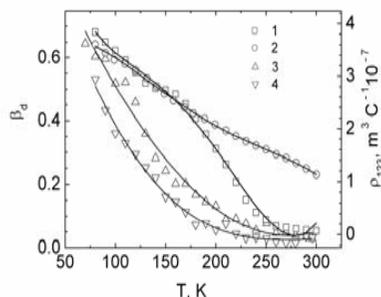


Рис. 5. Температурные зависимости компонента тензора эффекта Холла ρ_{123} (1, 2) и параметра вырождения β_d (3, 4) в пленках Bi_2Te_3 (1-3) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (4-6).

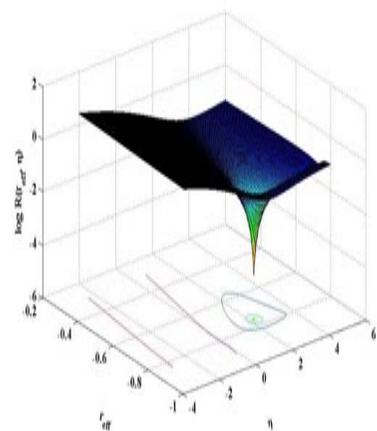


Рис. 6. Критерий качества R, рассчитанный для пленки Bi_2Te_3 при 100 К, для которого $\eta=2.7$ и $r_{eff}=-0.78$.

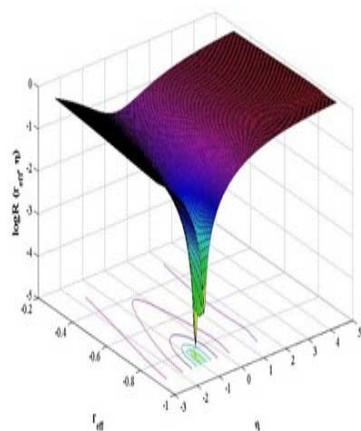


Рис. 7. Критерий качества R, рассчитанный для пленки Bi_2Te_3 при 300 К, для которого $\eta = -0.87$, $r_{eff} = 0.84$.

Компоненты тензора магнетосопротивления, измеренные при различных ориентациях магнитного и электрического полей, были проанализированы в многодолинной модели энергетического спектра носителей заряда для изотропного механизма рассеяния (рис. 4, 5), что позволило определить параметр вырождения (β_d), рис.5, кривые 3, 4.

Уровень Ферми (η) и эффективный параметр рассеяния (r_{eff}), учитывающий изменения механизма рассеяния носителей заряда в пленках, был рассчитан из уравнений для параметра вырождения $\beta_d(r, \eta)$ и коэффициента Зеебека $\alpha(\eta, r)$ методом Нелдера-Мида [9] по методике, применявшейся для объемных материалов [4]. Критерий качества $R(r_{eff}, \eta)$, характеризующий расхождение между экспериментальными и расчетными величинами при расчетах составляет 10^{-5} (рис. 6, 7).

В объемных материалах величины η и r_{eff} отличаются от величины $g = 0.5$, характерной для акустического механизма рассеяния, вследствие влияния второй дополнительной зоны в валентной зоне рассматриваемых материалов [10] и сильного электрон-фононного взаимодействия. В пленках изменение параметра r_{eff} происходят не только по этим причинам, но также из-за дополнительного рассеяния носителей заряда на границах межфазных и межкристаллитных зерен (рис. 8).

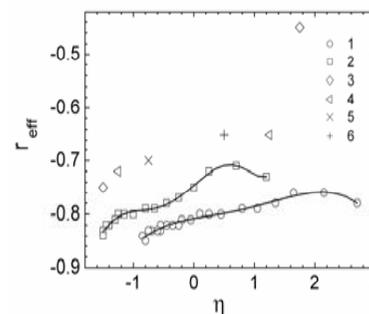


Рис. 8. Эффективный параметр рассеяния r_{eff} для различных значений уровня Ферми η в пленках Bi_2Te_3 (1) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (2) и в объемных твердых растворах: 3, 4 - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x=1.2$, $y=0.09$), 5 - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x=1.3$, $y=0.07$), 6 - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x=1.6$).

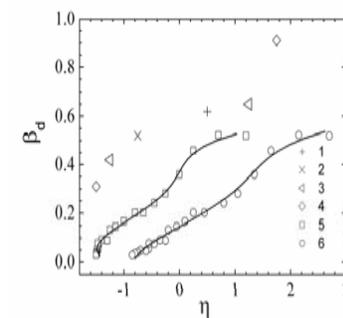


Рис. 9. Параметр вырождения β_d для различных значений уровня Ферми η в пленках Bi_2Te_3 (1) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (2). Обозначения для объемных образцов твердых растворов как на рис. 8.

Как следует из рис. 9, зависимость параметра вырождения β_d от приведенного уровня Ферми η показывает, что величины β_d в пленках меньше, чем в объемных материалах. Это означает, что пленки менее вырождены, чем объемные материалы, поскольку при полном вырождении $\beta_d=1$. Эти особенности зависимостей, определяющих параметр рассеяния носителей заряда, приводят к росту наклонов коэффициента Зеебека от температуры и обеспечивают увеличение параметра мощности в пленках и термоэлектрической эффективности с учетом уменьшения теплопроводности, характерной для исследуемых пленок.

4. Заключение

В нанотекстурированных гетероэпитаксиальных пленках Bi_2Te_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенных методом горячей стенки на подложках слюды (мусковит), были измерены транспортные свойства для исследования механизмов рассеяния носителей заряда.

Из анализа экспериментальных данных температурных зависимостей коэффициента Зеебека и электропроводности в выращенных пленках Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ следует, что параметр мощности возрастает по сравнению с объемными материалами.

Результаты измерения температурных зависимостей гальваномагнитных свойств были обработаны в многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда, что позволило определить параметр вырождения β_D , эффективный параметр рассеяния τ_{eff} и приведенный уровень Ферми η в интервале температур 77-300 К.

Параметр τ_{eff} в пленках сильнее отличается от величины, характерной для акустического механизма рассеяния по сравнению с объемными материалами. В пленках обнаружены большие изменения величин τ_{eff} и β_D от приведенного уровня Ферми, чем в объемных термоэлектриках, которые могут быть объяснены более резкой энергетической зависимостью времени релаксации в пленках.

Эти особенности механизмов рассеяния, связанные с рассеянием на межкристаллитных и межфазных границах зерен в пленках, влияют на транспортные свойства и способствуют увеличению параметра мощности и термоэлектрической эффективности.

Работа частично поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, проект № 13-08-00307а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. L. Hicks and M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 16631-16634 (1993).
- [2]. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science*, vol. 320, pp. 634-638 (2008).
- [3]. W.J. Xie, X.F. Tang, Y.G. Yan, Q.J. Zhang, T.M. Tritt, *Applied Physics Letters*. Vol. 94, 102111 (2009).
- [4]. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов, ФТТ, 46. 8, 1366-1371 (2004).
- [5]. Yu.A. Boikov, L.N. Lukyanova, V.A. Danilov, M.P. Volkov, B.M. Goltsman, V.A. Kutasov. Features of Growth and Galvanomagnetic Properties of the Bi_2Te_3 -based Epitaxial Films. *AIP Conf. Proc.*, vol. 1449, pp. 107-110, 2012. 9-th European Conference on Thermoelectrics: ECT2011, September 28-30, 2011, Thessaloniki, Greece.
- [6]. L.N. Lukyanova, Yu.A. Boikov, V.A. Danilov, M.P. Volkov, V.A. Kutasov. Parameters of the constant-energy surface and features of charge carrier scattering of Bi_2Te_3 -based epitaxial films. *J. Electron. Mater.*, vol. 42, No. 7, pp. 1796-1800. (2013). Special issue: International Conference on Thermoelectrics 2012.
- [7]. Lukyanova L.N., V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov, and V.V. Popov. Features of the Behavior of Figure-of-Merit for p-type Solid Solutions Based on Bismuth and Antimony Chalcogenides. *J. Electron. Mater.*, vol. 39, No. 9, pp. 2070-73 (2010). Special issue: Intern. Conf. on Thermoelectrics 2009.
- [8]. L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov, V.V. Popov. Optimization of Solid Solutions Based on Bismuth and Antimony Chalcogenides above Room Temperature. *Thermoelectrics Handbook "Thermoelectrics and its Energy Harvesting" Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* Edited by D.M. Rowe, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Ration, London, New York, ISBN 978-1-4398-7472-1, 2012, B. 2, Chapter 7, pp. 7-1 - 7-18.
- [9]. J.C. Lagarias, J.A. Reads, M.N. Wright, and P.E. Wright. *SIAM Journal of Optimization*, vol. 9, No. 1, pp. 112-147, 1998.
- [10]. H. Köhler and Freudenberger. *Phys. Stat. Sol (b)*, vol. 84, pp. 195-203 (1977).