

MnTe单晶薄膜的外延制备、本征点缺陷结构及电输运优化

王伟 柳伟 谢森 葛浩然 欧阳雨洁 张程 华富强 张敏 唐新峰

epitaxial growth, intrinsic point defects and electronic transport optimization of MnTe films

Wang Wei Liu Wei Xie Sen Ge Hao-Ran Ouyang Yu-Jie Zhang Cheng Hua Fu-Qiang Zhang Min Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 137102 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212350

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212350>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

物理学报. 2022, 71(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

Be, Si掺杂调控GaAs纳米线结构相变及光学特性

Studies of Be, Si doping regulated GaAs nanowires for phase transition and optical properties

物理学报. 2021, 70(20): 207804 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210782>

超高真空构筑新型二维材料及其异质结构

Novel two-dimensional materials and their heterostructures constructed in ultra-high vacuum

物理学报. 2022, 71(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212407>

硅(001)图形衬底上锗硅纳米线的定位生长

Controllable growth of GeSi nanowires on trench patterned Si(001) substrate

物理学报. 2020, 69(2): 028102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191407>

气相沉积技术在原子制造领域的发展与应用

Development and application of vapor deposition technology in atomic manufacturing

物理学报. 2021, 70(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201436>

MnTe 单晶薄膜的外延制备、本征点缺陷结构及电输运优化*

王伟¹⁾ 柳伟^{1)†} 谢森¹⁾²⁾ 葛浩然¹⁾ 欧阳雨洁¹⁾²⁾
张程¹⁾²⁾ 华富强¹⁾²⁾ 张敏¹⁾ 唐新峰^{1)‡}

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学, 材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

(2021 年 12 月 20 日收到; 2022 年 3 月 15 日收到修改稿)

砷化镍型 MnTe 化合物是一类重要的环境友好 p 型中温热电材料. 低空穴浓度是制约 MnTe 热电材料性能优化的关键因素, 目前对于 MnTe 热电材料的性能优化缺乏系统的实验研究. 本文采用分子束外延技术制备 MnTe 薄膜, 并用扫描隧道显微镜表征其本征点缺陷, 最终通过本征点缺陷的调控实现了 MnTe 的电输运性能大幅优化. 结果表明, Mn 空位 (V_{Mn}) 和 Te 空位 (V_{Te}) 是 MnTe 薄膜的主要本征点缺陷结构. 随着薄膜生长温度 (T_{sub}) 的提高或 Mn:Te 束流比的降低, MnTe 薄膜的空穴浓度得到了大幅提升, 最高空穴浓度可达 $21.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 比本征 MnTe 块体获得的数值高一个数量级. 这归因于 MnTe 薄膜中 p 型 V_{Mn} 浓度的显著增加, 并引起电导率和功率因子的显著提升. 最后, 在 $T_{sub} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及 Mn:Te = 1:12 条件下生长的 MnTe 薄膜获得了所有样品中最高的热电功率因子, 在 483 K 达到 $1.3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 本研究阐明了 MnTe 中存在的本征点缺陷结构特征及其调控电输运的规律, 为进一步优化 MnTe 材料的空穴浓度和电输运性能提供了借鉴.

关键词: MnTe 薄膜, 分子束外延, 本征点缺陷, 电输运性能

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa, 61.72.jd, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.71.20212350

1 引言

作为一类新能源转换材料, 热电材料利用其塞贝克效应和帕尔贴效应分别实现温差发电和电制冷, 受到了研究人员的广泛关注^[1]. 热电转换技术具有清洁无污染、无传动部件、无排放、无噪音等优点, 在很多领域都有广泛的应用, 例如深空 RTG 电源、工业废热发电回收利用、柔性可穿戴电子产品自供能、5G/6G 通信光模块精确温控等. 热电材料的能源转换效率由无量纲优值 ZT ($ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_L)$) 衡量, 其中, S , σ , T , κ_e 和 κ_L 分别

为 Seebeck 系数、电导率、绝对温度、载流子热导率和晶格热导率. ZT 值的提升主要是通过优化功率因子 ($PF = S^2\sigma$) 和降低热导率 ($\kappa_e + \kappa_L$) 来实现. 在众多热电性能优化策略中, 载流子浓度的有效调控是提升 σ 以及优化 PF 和 ZT 值的关键途径^[1,2]. PbTe, GeTe 和 MnTe 等 Te 基化合物是重要的中温热电材料. 然而, Pb 元素有毒且对环境造成的破坏是不可逆的, 而 Ge 元素价值高. 这导致 PbTe 和 GeTe 基热电材料的发展和受到一定的限制^[3-5]. MnTe 基热电材料具有不含有毒 Pb 元素和组成元素价值低等优点, 是一类有应用潜力的中温热电材料.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703600) 和国家自然科学基金重点项目 (批准号: 51632006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: w.liu@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

过渡金属化合物 MnTe 主要包括两种典型结构,一种是稳定的六方砷化镍型结构 (H-MnTe),另一种是亚稳态的立方闪锌矿型结构 (ZB-MnTe)^[6]. 六方相 MnTe 是一类性能优异的中温区热电材料,也是一种反铁磁性半导体材料,其 Neel 转变温度约 310 K: 在面内呈现铁磁有序化,而在面外方向呈 A 型反铁磁结构^[7]. 这些独特的性质使得 MnTe 在电学、光学、磁学上都得到了广泛的研究. 由于 Mn 元素 d 电子轨道对价带和导带的显著影响, MnTe 的价带顶趋于扁平化,具有较大的载流子有效质量 (m^*) 和 Seebeck 系数,有望获得高热电性能^[8]. 同时, MnTe 具有较大的直接带隙 (约 1.27 eV) 和较低的本征空穴浓度 (约 10^{18} cm^{-3}), 导致其 σ 和 PF 不高^[9]. MnTe 的性能优化主要通过结构纳米化、能带工程和点缺陷工程等策略, 能实现电输运和热输运的协同优化. Deng 等^[10] 研究表明, SnTe 纳米晶复合 MnTe 块体可实现多重优化效果, 大幅提高了材料的 ZT 值. 一方面, SnTe 的少量固溶提高了 MnTe 价带电子结构的简并度, 显著增加了 m^* 和 Seebeck 系数; 另一方面, Sn 的固溶结合 SnTe 纳米晶引入了显著的声子散射并大幅度降低了晶格热导率. 最终, 由于固溶和纳米第二相对电输运的协同优化作用, MnTe-2%SnTe 复合热电材料在 873 K 下获得的 ZT 值最高达 1.4, 较本征样品提高了约 100%. 阴阳离子位共掺杂是优化 MnTe 热电性能的重要策略, 包括在 Mn 位掺杂 Ge, Sb, Sn, Cu, Li, Na 和 K 以及在 Te 位固溶 Se 和 S^[8-15], 利用共掺杂可同时优化空穴浓度和电导率以及降低晶格热导率. Dong 等^[16] 采用结构纳米化策略在 MnTe 块体中复合 Ag_2S 纳米结构, 原位形成了 Ag_2Te 纳米第二相以及 Ag 和 S 分别在 Mn 位与 Te 位掺杂; Ag 和 S 共掺杂显著提高了电导率和功率因子, 并且共掺杂和 Ag_2Te 纳米第二相能显著散射宽频域声子和大幅降低晶格热导率. 因而, 相比本征 MnTe, MnTe-4% Ag_2S 复合材料在高温下的功率因子提高了约 30%, 晶格热导率降低了约 50%, 其 873 K 下的 ZT 值高达 1.1. Xin 等^[14] 在 MnTe 块体中同时掺入 Li 和 S 元素, 大幅度提升了空穴浓度, 由本征样品的 $5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $\text{Mn}_{1.04}\text{Li}_{0.02}\text{Te}_{0.99}\text{S}_{0.01}$ 组分的 $2.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 并在该掺杂组分处获得显著提升的功率因子, 达到 $13.32 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ (873 K). 此外, 轻元素 Li 和 S 的共掺杂能显著散射声子, 引起晶格热导率的明

显降低; 最终, $\text{Mn}_{1.04}\text{Li}_{0.02}\text{Te}_{0.99}\text{S}_{0.01}$ 组分获得了显著优化的 ZT 值, 在 873 K 可达 1.3.

现有研究阐明了 p 型掺杂元素对 MnTe 空穴浓度和电输运的显著调节作用, 但对本征点缺陷的调控作用未做系统讨论. 然而, Dong 等^[16] 和 Xin 等^[14] 不同研究组的研究结果表明, 本征 MnTe 块体的空穴浓度处于 $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 的较宽范围, 说明本征点缺陷对 MnTe 的电输运也有显著调节作用. 如能阐明 MnTe 中本征点缺陷的结构特征及其调控规律, 将加深对 MnTe 电输运调控的理解, 有助于进一步优化 MnTe 的电输运性能. 张敏等^[17] 采用分子束外延 (MBE) 薄膜生长、扫描隧道显微镜 (STM) 表征本征点缺陷和电输运表征相结合的方式, 揭示了 Bi_2Te_3 单晶薄膜中本征点缺陷显著调控电输运的新规律和实现途径, 为 MnTe 中本征点缺陷的表征和电输运调控提供了研究思路. MnTe 单晶薄膜的 MBE 外延制备可采用晶格匹配的 InP(111) 衬底^[18], 或选用 $\text{Bi}_2\text{Te}_3(00l)$ 单晶薄膜作为外延生长缓冲层^[19]; 然而, 前期研究主要关注 MnTe 薄膜的磁性和 MnTe- Bi_2Te_3 异质界面的磁交换作用, 并没有关注 MnTe 薄膜的热电性能^[20,21]. 由于高质量 MnTe 薄膜的外延生长需要晶格匹配的衬底, 因而我们选择晶格匹配的 Sb_2Te_3 作为 MnTe 薄膜的生长缓冲层 (面内晶格参数 $a_{\text{MnTe}} = 4.16 \text{ \AA}$, $a_{\text{Sb}_2\text{Te}_3} = 4.26 \text{ \AA}$)^[18,22]. 本文采用前文所述的 MBE, STM 和电输运相结合的研究方案, 阐明了 MnTe 薄膜中本征点缺陷的存在形式及其对电输运的影响规律, 获得了优化的电输运性能.

2 实验方法

MnTe 薄膜的外延生长使用 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底, 在 MBE 系统 (Octoplus 300, Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) 中完成. 单质 Mn 源 (纯度, 99.999%) 和自制 Sb_2Te_3 化合物源的热蒸发使用标准 Knudsen 蒸发源, 单质 Te 源 (纯度, 99.9999%) 使用双温区裂解蒸发源. 采用标准 RCA 清洗流程 (但不使用 HF 浸洗) 去除 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底表面残留的有机物和金属离子杂质, 包括采用高纯丙酮、高纯乙醇、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 以及氨水 + H_2O_2 的混合溶液清洗过程^[23]. 由于 MnTe 和 Al_2O_3 的面内晶格参数差异较大, MnTe 单晶薄膜难以在 Al_2O_3 衬底上直接外延制备, 因此需要在 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上外延生长一层高质量

Sb_2Te_3 薄膜作为缓冲层 (厚度 3—5 nm). Sb_2Te_3 缓冲层的生长工艺参数, 包括衬底温度 (T_{sub}) 和束流大小 (ϕ) 归纳如下: $T_{\text{sub}} \approx 280 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 0.06 \text{ } \text{\AA}/\text{s}$ 和 $\phi(\text{Te}) = 0.06 \text{ } \text{\AA}/\text{s}$, 对应生长速率为 3 min/nm. 为探索 MnTe 薄膜的可控制备和调控其电输运性能, MnTe 薄膜的生长工艺参数归纳如下: $\phi(\text{Mn}) = 0.03 \text{ } \text{\AA}/\text{s}$, Mn:Te 束流比分别为 1:3, 1:6, 1:9 和 1:12 以及 $T_{\text{sub}} = 260\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$. 所制备 MnTe 薄膜的厚度均约为 100 nm.

MnTe 薄膜的生长状态采用高能电子反射衍射仪 (RHEED) 进行原位监控. 所制备 MnTe 薄膜的元素化学价态采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行表征, 其点缺陷结构类型和分布状态在液氮温度下采用扫描隧道显微镜 (LT-STM, CreaTec Fisher & Co. GmbH) 进行表征. XPS 和 STM 通过超高真空的线性传输腔与 MBE 系统互联, 这能保证在薄膜样品传输过程中 MnTe 薄膜表面的有效保护. 薄膜厚度使用台阶仪进行测定 (DektakXT, Bruker).

采用 XRD (Empyrean, PANalytical, 荷兰, $\text{CuK}\alpha$) 标定 MnTe 薄膜的物相. 室温至 500 K 的电输运性能 (包括电导率 σ 和 Seebeck 系数 S) 通过热电材料测试系统 (CTA-3, 北京柯锐欧技术有限公司, 中国) 进行测量; 测量过程中使用 0.05 MPa 的氦气作为保护气体. 室温的 Hall 系数 R_{H} 使用综合物性测试系统 (PPMS-9, Quantum 公司, 美国) 进行测试, 采用标准四探针测量模式; 空穴浓度 p 和载流子迁移率 μ 分别利用公式 $p = 1/(R_{\text{H}}q)$ 和 $\mu = R_{\text{H}}\sigma$ (q 为电子电量) 计算获得.

3 结果与讨论

砷化镍型 MnTe 属于三重对称的六方晶系. Mn 原子和 Te 原子之间以共价键连接, 并沿 c 轴方向按 -Mn-Te-Mn-Te- 排列形成六方密堆结构 (图 1(a)). 高质量、晶格匹配的 Sb_2Te_3 缓冲层的制备是 MnTe 薄膜外延制备的基础. 通过系统探索 Sb_2Te_3 的外延工艺 ($T_{\text{sub}} = 220\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Te} = 4:5\text{--}$

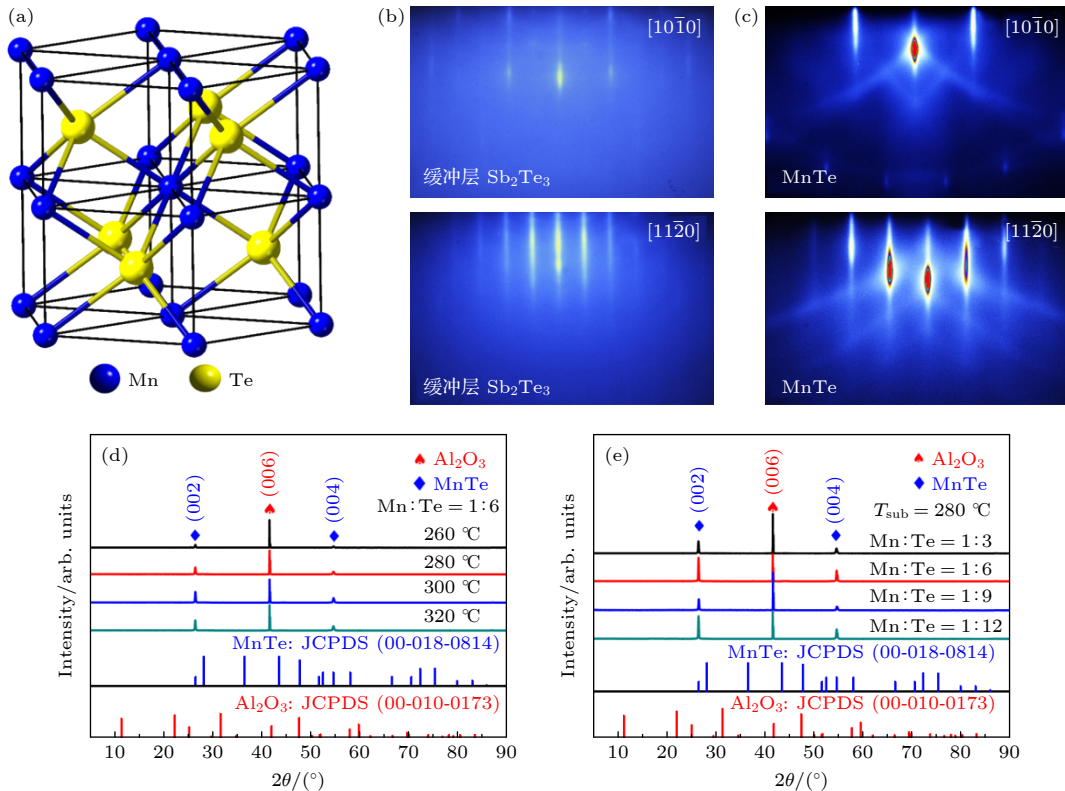


图 1 (a) 六方相 MnTe 的晶体结构; (b) 基板温度为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Te} = 1:1$ 条件下生长 Sb_2Te_3 缓冲层的 RHEED 图谱; (c) 基板温度为 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, Mn:Te = 1:9 条件下生长的 MnTe 薄膜的 RHEED 图谱; (d), (e) 不同基板温度和不同 Mn:Te 束流比工艺下生长的 MnTe 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1. (a) Crystal structure of hexagonal MnTe; RHEED patterns of (b) Sb_2Te_3 buffer layer grown at $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Te} = 1:1$ and (c) MnTe film grown at $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ and Mn:Te = 1:9; XRD patterns of MnTe thin films grown at (d) different T_{sub} and (e) under different Mn:Te ratios.

5:4), 本研究发现 $T_{\text{sub}} = 260\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Te} = 1:1$ 条件下 Sb_2Te_3 缓冲层的质量最好. 图 1(b) 为 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上生长 3—5 nm 厚 Sb_2Te_3 缓冲层的 RHEED 图谱. 所生长的 Sb_2Te_3 薄膜沿 $[10\bar{1}0]$ 和 $[11\bar{2}0]$ 方位角均呈现清晰且尖锐的 RHEED 条纹, 表明该工艺条件下外延制备的 $\text{Sb}_2\text{Te}_3(00l)$ 薄膜获得了高的结晶质量. 如图 1(c) 所示, 基于 $\text{Sb}_2\text{Te}_3(00l)$ 薄膜缓冲层, 在 $T_{\text{sub}} = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{Mn}:\text{Te} = 1:9$ 条件下生长出单晶 MnTe 薄膜. 所生长的 MnTe 薄膜的 RHEED 条纹清晰明亮, 且都存在清晰的菊池线, 说明获得了结晶质量高的 MnTe 单晶薄膜. 图 1(d) 和图 1(e) 中的 XRD 物相表征证实, 在宽的生长工艺条件下, 如 $T_{\text{sub}} = 260\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{Mn}:\text{Te} = 1:3\text{--}1:12$, 所制备的 MnTe 薄膜都具有单晶特性和 $(00l)$ 取向. 此外, 不同工艺条件下制备 MnTe 薄膜的结晶质量略有差异, 较高 T_{sub} 更有利于薄膜质量的提高, 此时 RHEED 条纹和 XRD 谱峰强度有较明显改善.

图 2 所示为不同工艺条件下制备的 MnTe 薄膜的 Mn 2p 和 Te 3d 轨道的 XPS 能谱. 选用 XPSpeak41

软件和高斯-洛伦兹分峰拟合模型对 Mn 2p 谱峰进行解析. 根据 Mn 元素的 XPS 相关文献报道 [24–27], 图 2 中 XPS 结合能 (E_b) 处于 640.6 和 651.7 eV 附近的谱峰分别属于 Mn $2p^{3/2}$ 和 Mn $2p^{1/2}$ 特征谱峰 (图 2(a) 和图 2(c)), 并且其化学价态为 +2 价. Mn $2p^{3/2}$ 和 Mn $2p^{1/2}$ 谱峰能量差 ($\Delta = 11.4\text{ eV}$) 反映了 Mn 2p 轨道的自旋轨道分离能; 处于 $E_b \approx 645.2$ 和 657.5 eV 的谱峰分别对应于 Mn $2p^{3/2}$ 和 Mn $2p^{1/2}$ 的 XPS 卫星峰. E_b 处于 582.6 和 572.2 eV 的谱峰分别属于 Te $3d^{3/2}$ 和 Te $3d^{5/2}$ 特征谱峰 (图 2(b) 和图 2(d)) [27,28], 其化学价态为 -2 价. 需要指出的是, MnTe 薄膜中 Mn $2p^{3/2}$ 和 Mn $2p^{1/2}$ 特征谱峰呈现出劈裂的特征, 在 $E_b \approx 639.2$ 和 650.5 eV 的低结合能处出现了一个低价态的特征峰.

最近, MnTe 块体的 XPS 分析也发现了相似的低结合能谱峰 [29], 其归因于少量 Mn 原子进入了间隙位置. 然而, MnTe 本征为 p 型, 且 MnTe 为六方密堆结构, 导致 Mn 原子显著进入间隙的假设难以成立. Iwanowski 等 [27] 提出了一个合理推论, 认为 -Mn-Te-键的断裂和 Mn 原子周围键合不

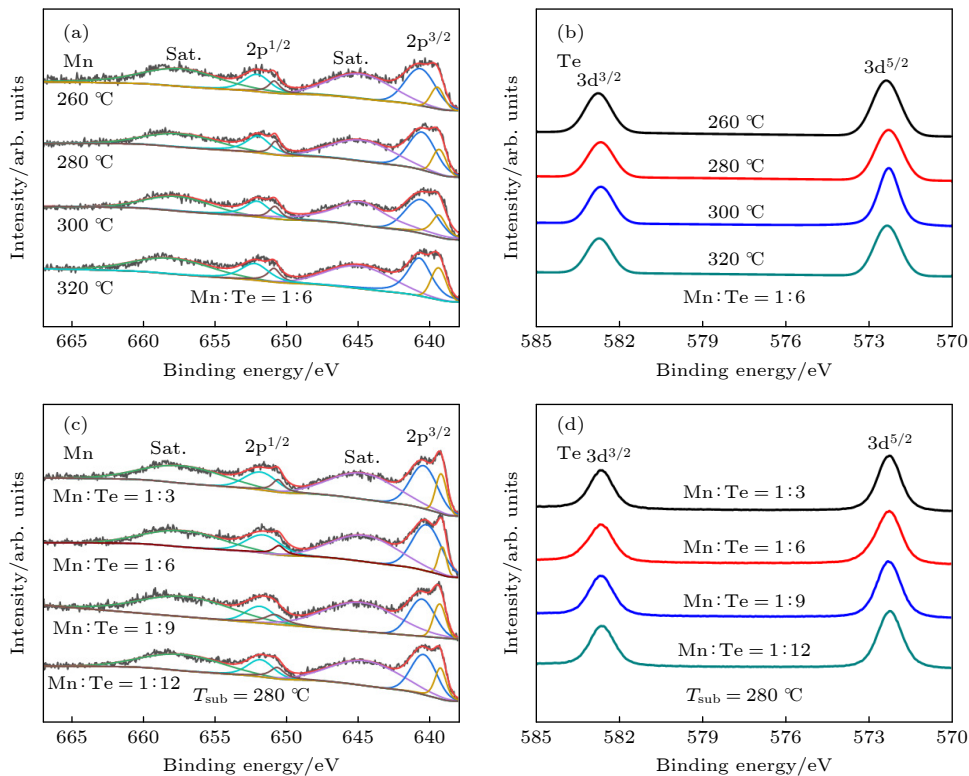


图 2 不同基板温度下生长的 MnTe 薄膜的 XPS 能谱 (a) Mn 2p 轨道; (b) Te 3d 轨道. 不同 Mn:Te 束流比下生长的 MnTe 薄膜的 XPS 能谱 (c) Mn 2p 轨道; (d) Te 3d 轨道

Fig. 2. XPS spectra of MnTe films grown under different T_{sub} : (a) Mn 2p; (b) Te 3d. XPS spectra of MnTe films grown under different Mn:Te ratios: (c) Mn 2p; (d) Te 3d.

饱和会导致低价态 Mn^{q+} ($0 < q < 1$) 的存在, 能很好地解释 Mn 基化合物中存在低结合能 XPS 谱峰这一反常现象. 他们采用物理气相沉积工艺制备的 MnTe 薄膜以及在热处理的 MnO 块体中都发现了 Mn^{q+} 的低结合能 XPS 谱峰. 这主要是由于 Te 元素饱和蒸气压大以及在薄膜制备过程中容易缺失, 导致薄膜表面产生了较高浓度的 Mn^{q+} 原子; 此外, MnO 块体中部分-Mn-O-键在 XPS 制样过程中断裂, 且价键不饱和现象在超高真空中保持不变^[27]. 一方面, 这种反常现象在 MnTe 薄膜中普遍存在且很显著, 但在层状的 $MnBi_2Te_4$ 薄膜 (Mn 原子处于 7 原子层结构的中心位置) 中较不明显^[30]. 另一方面, MnTe 块体不存在 Te 显著缺失的现象, 其中的 Mn^{q+} 谱峰主要与制样过程中机械抛光或离子束表面刻蚀过程暴露了少量 Mn^{q+} 原子有关. 因此, 在不同 T_{sub} 和 Mn:Te 束流比条件下制备的 MnTe 薄膜中, Mn^{q+} 的 XPS 谱峰较明显与薄膜表面 Te 明显缺失有关, 这与后面 STM 表面缺陷的表征结果相符合.

为阐明对 MnTe 电输运起到重要作用的本征点缺陷结构, 本文利用 STM, 在液氮温度下对 MnTe 薄膜的表面原子形貌进行了精确表征. STM 主要利用量子隧穿效应, 通过测量材料表面局域电子态密度的分布来实现原子尺度形貌的直接精确观测. 对样品施加正偏压时, 电子由针尖流向样品, 测量的是材料表面非占据态 (费米能级以上电子态) 信

息; 当施加负偏压时, 电子由样品流向针尖, 反映表面电子占据态 (费米能级以下电子态) 信息. 理论上, 对于 n 型点缺陷, 其在正偏压和负偏压下的 STM 形貌衬度分别较亮和较暗; 对于 p 型点缺陷, 结果刚好相反^[17,31]. 而对于实际样品的 STM 原子形貌测量, 要考虑局域电子态密度变化和表面高低起伏的综合影响. 图 3(a) 和图 3(b) 所示为不同 T_{sub} 条件下生长的 MnTe 薄膜的 STM 原子形貌图及点缺陷示意图. STM 测量结果表明, 不同工艺生长的 MnTe 薄膜表面均广泛存在两类点缺陷结构形貌, 分别是单原子点凹陷和暗三角形貌. 精细测量表明 (图 3(c)—图 3(f)), 这两类点缺陷结构在正负偏压下形貌会发生变化, 但均为暗衬度. 这说明, 上述两类点缺陷结构的 STM 形貌主要受到表面凹陷的影响, 来源于空位点缺陷. MnTe 薄膜生长过程中, 薄膜的生长温度显著高于 Te 在衬底表面出现显著反蒸发的温度 (约 220 °C)^[32], 将不可避免地引起薄膜表面 Te 缺失, 形成 n 型特征的 Te 空位 (V_{Te}). 由于 MnTe 具有本征 p 型传导, MnTe 薄膜中将不可避免地形成 p 型特征的 Mn 空位 (V_{Mn}), 其目的是补偿 V_{Te} 点缺陷和形成 p 型传导. 由于 MnTe 结构是由 Mn 和 Te 原子层交替堆叠而成, MnTe 薄膜表面可以是 Mn 原子层或 Te 原子层为终止面, 如图 3(g) 所示. 由前文分析可知, 单原子点凹陷 STM 形貌显然来源于最表面 V_{Te} 点缺陷或 V_{Mn} 点缺陷; 暗三角凹陷形貌应该来源于处于

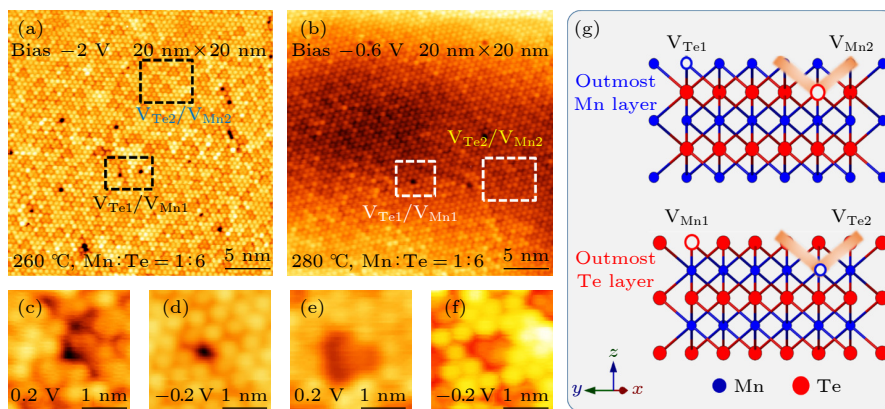


图 3 不同基板温度下生长的 MnTe 薄膜的原子尺度分辨 STM 形貌图 (a) $T_{sub} = 260$ °C; (b) $T_{sub} = 280$ °C; (c)—(f) 暗凹陷点缺陷与暗三角形缺陷在正负偏压下的 STM 形貌图; (g) MnTe 晶体结构沿 c 轴的截面图, 其中黄红色粗线条用于示意第二层点缺陷的局域电子态在表面的投影

Fig. 3. Atomic resolution STM images of MnTe films grown at different T_{sub} : (a) $T_{sub} = 260$ °C; (b) $T_{sub} = 280$ °C. (c)—(f) STM images of the dark depressions point defect and dark triangle defect under positive and negative STM tip bias. (g) A cross-sectional sketch of the MnTe crystal structure along the c axis, in which the thick yellow-red line is used to indicate the projection of the local electronic state on the surface from the second layer point defects.

第二层原子层的 V_{Te} 点缺陷或 V_{Mn} 点缺陷, 其局域电子态密度沿配位键方向投影, 并在表面形成暗三角 STM 形貌. 上述 STM 测量分析结果不仅佐证了前文 XPS 分析推测的 Mn 原子价键不饱和 (Mn^{2+}) 的实验现象, 也说明制备的 MnTe 薄膜中存在大量 V_{Te} 和 V_{Mn} 本征点缺陷, 并且 p 型 V_{Mn} 点缺陷对电输运起主要作用.

图 4 所示为固定 Mn:Te = 1:6, 不同 T_{sub} 条件下生长 MnTe 薄膜样品的室温空穴浓度和载流子迁移率 (图 4(a)) 以及电输运性能随温度变化关系 (图 4(b)—图 4(d)). 整体上, 随着 T_{sub} 的增加, MnTe 薄膜的空穴浓度 p 和载流子迁移率 μ 分别显著增加和显著减小. 并且, p 和 μ 出现显著变化的 T_{sub} 在 280—300 °C 范围内. 上述结果说明, T_{sub} 对 MnTe 薄膜中本征点缺陷结构具有显著调节作用, 且提高 T_{sub} 能显著提高 p 型 V_{Mn} 点缺陷的浓度以及空穴浓度. 同时, μ 随着 T_{sub} 的增加而大幅降低的原因有以下两点: 1) 随着基板温度升高, V_{Mn} 点缺陷的浓度增加, 从而增强缺陷对载流子的散射; 2) V_{Mn} 点缺陷的形成显著提高了载流子浓

度, 同时载流子浓度增加引起的散射作用也相应增强. 图 4(b) 中, 相比于 μ 的降低, p 型 Mn 空位缺陷对载流子浓度的提升更加显著, 因而 MnTe 薄膜的电导率随 T_{sub} 升高而增大. 当测量温度低于 420 K 时, 所有 MnTe 薄膜的电导率随温度增加变化幅度不大; 而当温度高于 420 K 时, MnTe 薄膜的电导率随温度增加明显降低, 这可能与较高温度下晶格散射载流子效应加剧有关. 对于 MnTe 薄膜的 Seebeck 系数, $T_{sub} = 260—300$ °C 条件下生长样品的数值变化不大, 且表现出随温度增加单调增加的趋势. 然而, $T_{sub} = 300$ °C 条件下生长的 MnTe 薄膜的 Seebeck 系数出现了明显的降低, 这可能与该薄膜中点缺陷结构不同于其他薄膜有关. 最终, 取决于 T_{sub} 对 p , μ , σ 和 S 的综合调节作用, $T_{sub} = 280$ °C 和 320 °C 条件下生长的 MnTe 薄膜获得了 4 个样品中较优的功率因子, 分别在 430 和 433 K 获得达 $0.7 \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$ 和 $1.0 \mu W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$ 的功率因子.

为进一步阐明薄膜工艺参数对点缺陷结构和电输运的影响规律, 固定基板温度为 280 °C 进

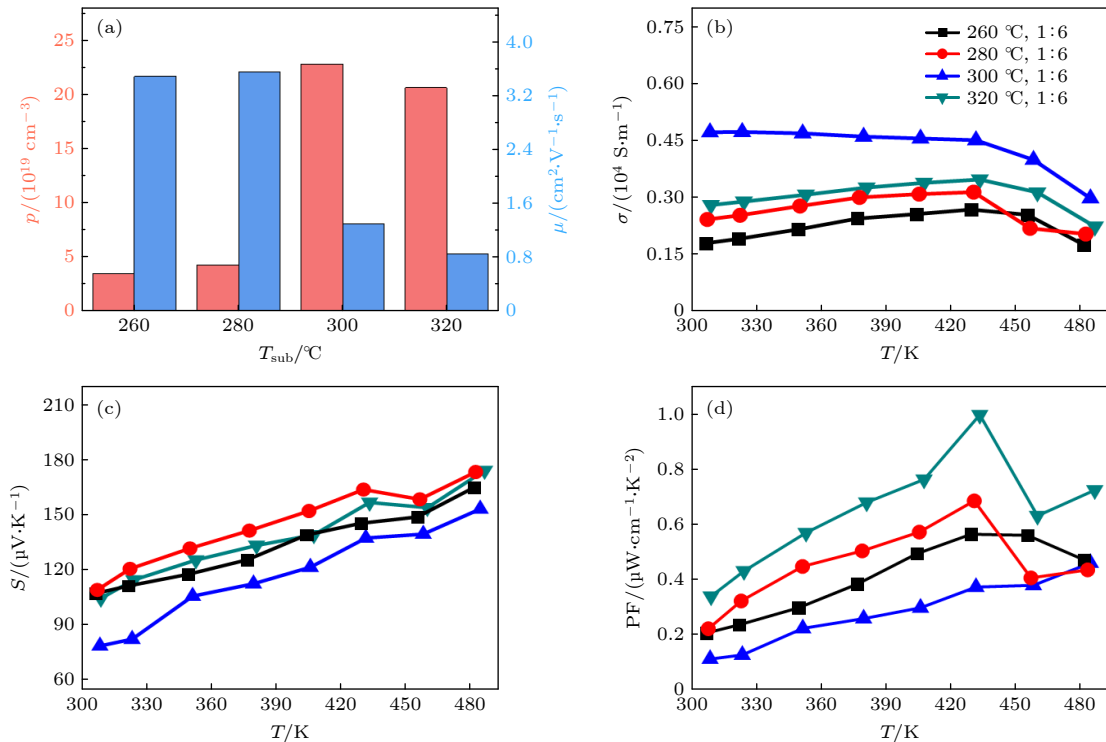


图 4 (a) 固定 Mn:Te = 1:6, 在不同 T_{sub} 条件下生长的 MnTe 薄膜的室温空穴浓度与载流子迁移率; 不同 T_{sub} 条件下生长的 MnTe 薄膜的 (b) 电导率、(c) Seebeck 系数和 (d) 功率因子随温度的变化关系

Fig. 4. Room temperature (a) hole concentration and (p) carrier mobility (μ) of MnTe thin films grown at different T_{sub} . The temperature dependence of (b) electrical conductivity, (c) Seebeck coefficient and (d) power factor for these MnTe films grown at different T_{sub} .

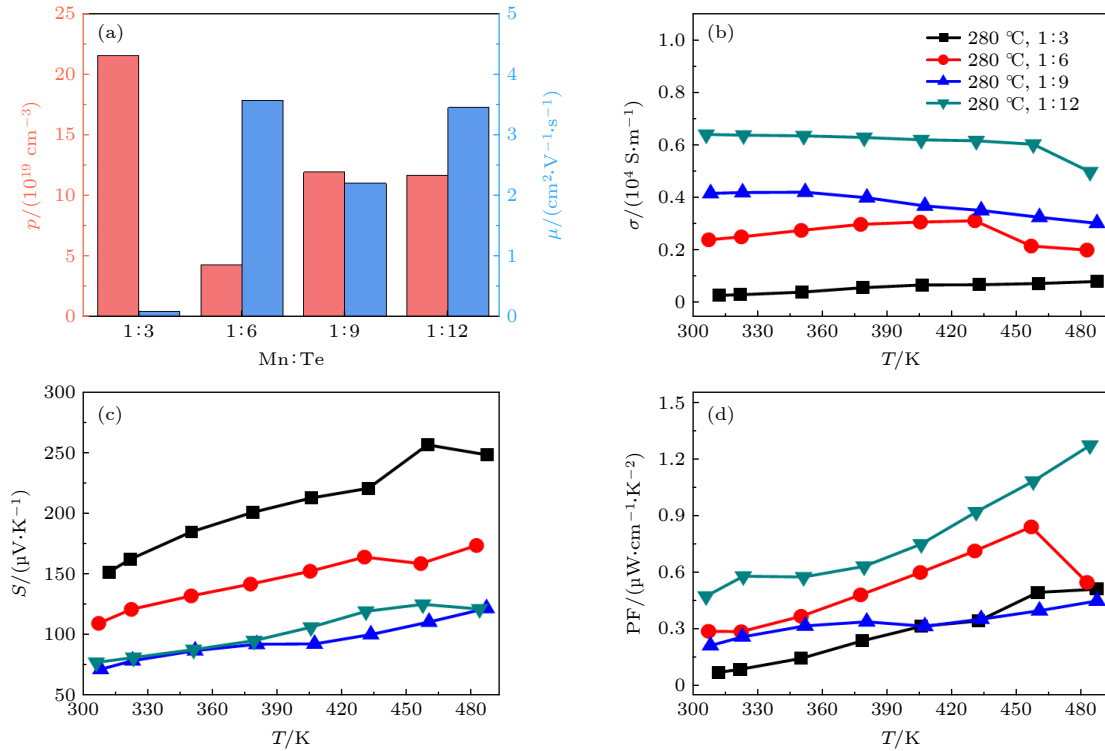


图 5 (a) 固定 $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, 不同 Mn:Te 束流比条件下生长的 MnTe 薄膜的室温空穴浓度与载流子迁移率; 不同 T_{sub} 条件下生长的 MnTe 薄膜的 (b) 电导率、(c) Seebeck 系数和 (d) 功率因子随温度的变化关系

Fig. 5. Room temperature (a) hole concentration and (p) carrier mobility (μ) of MnTe thin films grown at different T_{sub} . The temperature dependence of (b) electrical conductivity, (c) Seebeck coefficient and (d) power factor for these MnTe films grown at different T_{sub} .

一步探索了 Mn:Te 束流比对电输运性能的影响。图 5(a)—图 5(d) 分别是固定基板温度 $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, 不同 Mn:Te 束流比下生长的 MnTe 薄膜样品的室温空穴浓度和载流子迁移率 (图 5(a)) 以及电输运性能随温度的变化关系 (图 5(b)—图 5(d))。由图 5(a) 可知, 随着 Mn:Te 束流比由 1:6 降低到 1:12 (即 Te 束流比增大两倍), MnTe 薄膜室温下的 p 由 $4.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $11.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 此时 μ 保持在约 $3.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这与薄膜中 Te 含量增加, 促进了 p 型 V_{Mn} 点缺陷的形成有关, 进而引起空穴浓度的明显增加。Mn:Te = 1:3 条件下生长的 MnTe 薄膜表现出反常高的 p 和低的 μ , 这显然与原位 RHEED 监控过程中发现条纹变粗、薄膜结晶性不如其他薄膜样品有关。本文推测, 这归因于 p 型 V_{Mn} 点缺陷浓度降低, 传导电子和空穴的浓度相近, 以及发生了明显的补偿现象, 因而低估了单载流子模型计算的 R_{H} , 高估了 p 的数值 [33–35]。图 5(c) 中 Mn:Te = 1:3 的 MnTe 薄膜获得所有样品中最高 Seebeck 系数, 说明其净空穴浓度是降低的, 能佐证上述推论。因而, 随着 Mn:Te

束流比的减小 (p 增加), MnTe 薄膜的电导率呈现单调增加的趋势, Seebeck 系数相应呈现降低的趋势。 $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 Mn:Te = 1:12 条件下生长的 MnTe 薄膜获得了所有薄膜中最高的电导率, 室温下可达 $0.64 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 该样品也获得了所有 MnTe 薄膜样品中最高功率因子, 在 483 K 下达 $1.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。

总的来讲, Mn:Te 束流比降低以及提高 T_{sub} 能明显增加 Mn 空位的浓度和 p , 进而小幅影响 μ 以及大幅度提高电导率, 达到显著优化功率因子的目的。本研究证明本征点缺陷调控是优化 p 型 MnTe 空穴浓度和电输运的有效途径, 但 MnTe 薄膜的电输运表现出与其块体显著的差异性。在 MnTe 块体中, 通过组成偏离化学计量比调节本征点缺陷只能在 $10^{18} \text{--} 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 范围内有限调控 p , 此时 μ 在 $0.2 \text{--} 2.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内 [10–14] 而在本文研究的 MnTe 薄膜中, 提高 T_{sub} 和降低 Mn:Te 束流比均可显著提高 p 型 V_{Mn} 点缺陷的浓度和提升 p , 最高数值可达 $21.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 比本征 MnTe 块体中的数值高一个数量级; 此时, MnTe 薄膜的

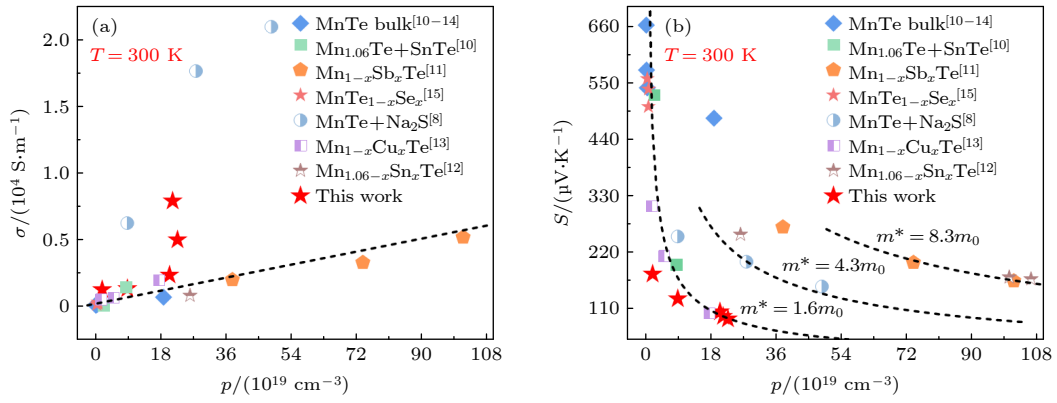


图 6 MnTe 材料中 (a) 室温电导率、(b) 室温 Seebeck 系数随载流子浓度的变化关系以及文献块体 MnTe 报道结果

Fig. 6. Carrier density dependence of the (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient for MnTe films at room temperature, and the comparison with reported results.

μ 保持在 $1.2\text{--}3.0\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的较优数值. 如图 6(a) 所示, 在 MnTe 块体中, 现有研究主要通过掺杂 Na, Cu, Se, Sb, Sn 等实现了空穴浓度 2 个数量级的显著增加. 通过比较室温电导率的数值可知, MnTe 薄膜通过本征点缺陷结构的优化可获得与块体 MnTe 掺杂产物相同甚至更优的电导率, 这说明本征点缺陷是提升 MnTe 电运输的重要途径. 图 6(b) 所示为 MnTe 材料中室温 Seebeck 系数和空穴浓度的关系图. 虚线代表不同载流子有效质量 (m^*) 的 Pisarenko 曲线. 可以明显看出, MnTe 薄膜的 Seebeck 系数主要落在 $m^* = 1.6 m_0$ 的线上, 和本征 MnTe 块体以及 Cu 和 Se 掺杂块体的结果相似, 但明显低于 Na, Sb 和 Sn 等掺杂 MnTe 块体中的 Seebeck 系数和 m^* [8,11,12]. 最终, 取决于其较优的 p 和 μ 以及适中的 m^* , MnTe 薄膜获得的最高功率因子与本征 MnTe 块体的最好结果相当, 但略逊于掺杂 MnTe 块体的结果.

4 结 论

本文利用 MBE 薄膜生长技术成功在 Al_2O_3 (0001) 衬底上实现了高质量 MnTe 单晶薄膜的外延制备, 并阐明了 MnTe 中本征点缺陷的存在形式及其调控电运输的规律和机制. STM 和 XPS 分析综合证实, V_{Mn} 和 V_{Te} 是 MnTe 中两种主要的本征点缺陷结构, 且 V_{Mn} 对 MnTe 的本征 p 型传导特性起主导作用. 运输测量和分析表明, 提高 T_{sub} 和降低 Mn:Te 束流比是显著提高 MnTe 薄膜 p 型 V_{Mn} 点缺陷浓度以及提高 p 的有效途径, 最高 p 可达 $21.5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 相比未优化薄膜组分提高了一

个数量级. 取决于空穴浓度和电导率的显著优化, $T_{\text{sub}} = 280\text{ }^\circ\text{C}$ 和 Mn:Te = 1:12 条件下生长的 MnTe 薄膜获得了所有 MnTe 薄膜样品中最高的功率因子, 在 483 K 下达 $1.3\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与大部分掺杂 MnTe 块体材料获得的最好结果相当. 本研究证实, 通过本征点缺陷结构的调控可使 MnTe 的电导率提高到优化范围, 是提升 MnTe 性能的重要和有效途径. 本研究为 MnTe 的本征点缺陷调控和载流子浓度优化提供了实验证据和重要参考, 有助于进一步调控和优化 MnTe 的热电性能.

参考文献

- [1] Uher, Ctirad 2016 *Materials Aspect of Thermoelectricity* (New York: Taylor & Francis Group) pp39–94
- [2] Chen L D, Liu H R, Si X 2018 *Thermoelectric Materials and Devices* (Beijing: Science Press) pp16–39 (in Chinese) [陈立东, 刘睿恒, 史迅 2018 热电材料与器件 (北京: 科学出版社) 第 16–39 页]
- [3] Xu Y, Li W, Wang C, Li J, Chen Z, Lin S, Chen Y, Pei Y 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 19143
- [4] Zhao L D, Kanatzidis M G 2016 *J. Materiomics* **2** 101
- [5] Du B S, Jian J K, Liu H T, Liu J, Qiu L 2018 *Chin. Phys. B* **27** 048102
- [6] Wang B S, Yong L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 066101 (in Chinese) [王步升, 刘永 2016 物理学报 **65** 066101]
- [7] Kriegner D, Reichlova H, Grenzer J, Schmidt W, Ressouche E, Godinho J, Wagner T, Martin S, Shick A, Volobuev V 2017 *Phys. Rev. B* **96** 214418
- [8] Ren Y, Jiang Q, Zhang D, Zhou Z, Li X, Xin J, He X 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 5076
- [9] Lou X N, Deng H Q, Li S, Zhang Q T, Xiong W J, Tang G D 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** (in Chinese) [娄许诺, 邓后权, 李爽, 张青堂, 熊文杰, 唐国栋 2021 无机材料学报 **36**(3)]
- [10] Deng H, Lou X, Lu W, Zhang J, Li D, Li S, Zhang Q, Zhang X, Chen X, Zhang D 2020 *Nano Energy* **81** 105649
- [11] Sreeram P, Ganesan V, Thomas S, Anantharaman M 2020 *J. Alloys Compd.* **836** 155374

- [12] Basit A, Yang J, Jiang Q, Zhou Z, Xin J, Li X, Li S 2019 *J. Alloys Compd.* **777** 968
- [13] Ren Y, Jiang Q, Yang J, Luo Y, Zhang D, Cheng Y, Zhou Z 2016 *J. Materiomics* **2** 172
- [14] Xin J, Yang J, Jiang Q, Li S, Basit A, Hu H, Long Q, Li S, Li X 2019 *Nano Energy* **57** 703
- [15] Dong J, Sun F H, Tang H, Hayashi K, Li H, Shang P P, Miyazaki Y, Li J F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 28221
- [16] Dong J, Pei J, Hayashi K, Saito W, Li H, Cai B, Miyazaki Y, Li J F 2021 *J. Materiomics* **7** 577
- [17] Zhang M, Liu W, Zhang C, Xie S, Li Z, Hua F, Luo J, Wang Z, Wang W, Yan F, Cao Y, Liu Y, Wang Z, Uher C, Tang X 2021 *ACS Nano* **15** 5706
- [18] Watanabe R, Yoshimi R, Shirai M, Tanigaki T, Kawamura M, Tsukazaki A, Takahashi K, Arita R, Kawasaki M, Tokura Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 181602
- [19] Su S H, Chang J T, Chuang P Y, Tsai M C, Peng Y W, Lee M K, Cheng C M, Huang J C 2021 *Nanomaterials* **11** 3322
- [20] He Q L, Yin G, Grutter A J, Pan L, Che X, Yu G, Gilbert D A, Disseler S M, Liu Y, Shafer P, Zhang B, Wu Y, Kirby B J, Arenholz E, Lake R K, Han X, Wang K L 2018 *Nat. Commun.* **9** 2767
- [21] Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, Shevelkov A V, Abdullayev N A, Jahangirli Z A, Orujlu E N, Otrokov M M, Mamedov N T, Babanly M B, Chulkov E V 2019 *J. Alloys Compd.* **789** 443
- [22] Islam M F, Canali C M, Pertsova A, Balatsky A, Mahatha S K, Carbone C, Barla A, Kokh K A, Tereshchenko O E, Jiménez E, Brookes N B, Gargiani P, Valvidares M, Schatz S, Peixoto T R F, Bentmann H, Reinert F, Jung J, Bathon T, Fauth K, Bode M, Sessi P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 155429
- [23] Li Y, Wang S, Sun B, Chang H, Zhao W, Zhang X, Liu H 2013 *ECs Transactions* **50** 303
- [24] Nesbitt H, Banerjee D 1998 *Am. Mineral.* **83** 305
- [25] He J, Li M, Guo L P, Liu C S, Fu D J 2008 *Nucl. Tech.* **31** 438 (in Chinese) [何俊, 李梦, 郭立平, 刘传胜, 付德君 2008 核技术 **31** 438]
- [26] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, Lau L W M, Gerson A R, Smart R S C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 2717
- [27] Iwanowski R J, Heinonen M H, Witkowska B 2010 *J. Alloys Compd.* **491** 13
- [28] Wu H F, Zhang H J, Liao Q, Lu H, Si J X, Li H Y, Bao S N, Wu H Z, He P M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1310 (in Chinese) [吴海飞, 张寒洁, 廖清, 陆豪, 斯剑霄, 李海洋, 鲍世宁, 吴惠祯, 何丕模 2009 物理学报 **58** 1310]
- [29] She X Y, Su X L, Xie H Y, Fu J F, Yan Y, Liu W, Poudeu Poudeu P F, Tang X F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 25519
- [30] Gong Y, Guo J, Li J, Zhu K, Liao M, Liu X, Zhang Q, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y, Yao H, Duan W, Xu Y, Zhang S C, Ma X, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [31] Netsou A M, Muzychenko D A, Dausy H, Chen T, Song F, Schouteden K, Van Bael M J, Van Haesendonck C 2020 *ACS Nano* **14** 13172
- [32] Zhang M, Liu W, Zhang C, Qiu J, Xie S, Hua F, Cao Y, Li Z, Xie H, Uher C 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 153902
- [33] Lu X, Hou J C, Zhang Q, Fan J F, Chen S P, Wang X M 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** (in Chinese) [逯旭, 侯绩翀, 张强, 樊建锋, 陈少平, 王晓敏 2021 无机材料学报 **36**]
- [34] Bahk J H, Shakouri A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 165209
- [35] Zhang Q, Hou J, Fan J, Chen S, Fan W, Zhang H, Wang W, Wu Y, Xu B 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 7012

epitaxial growth, intrinsic point defects and electronic transport optimization of MnTe films*

Wang Wei¹⁾ Liu Wei^{1)†} Xie Sen¹⁾²⁾ Ge Hao-Ran¹⁾ Ouyang Yu-Jie¹⁾²⁾
 Zhang Cheng¹⁾²⁾ Hua Fu-Qiang¹⁾²⁾ Zhang Min¹⁾ Tang Xin-Feng^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 20 December 2021; revised manuscript received 15 March 2022)

Abstract

The NiAs-type MnTe compound is one of important and environmental friendly p-type thermoelectric materials for generating intermediate temperature power. The low hole concentration in the pristine MnTe greatly restricts its thermoelectric performance. However, the systematic experimental studies of thermoelectric materials are still lacking so far. In this work, MnTe thin films are grown by molecular beam epitaxy (MBE) technique, and their intrinsic point defect structures are characterized by scanning tunneling microscope (STM). Through the regulation of the intrinsic point defects, the electrical transport performances of MnTe films are remarkably improved. The results show that Mn vacancies (V_{Mn}) and Te vacancies (V_{Te}) are the dominant intrinsic point defects in MnTe film. With the increase of the substrate temperature (T_{sub}) and the decrease of the Mn:Te flux ratio, the hole concentration in MnTe film increases greatly, reaching a maximum value of $21.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, which is one order of magnitude higher than that of the intrinsic MnTe bulk. This is attributed to the significantly increased concentration of p-type V_{Mn} in MnTe film, and thus leads the conductivity (σ) and power factor (PF) to increase remarkably. Finally, the MnTe film grown at $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ and Mn:Te = 1:12 obtains the maximum PF of $1.3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 483 K in all grown films. This study clarifies the characteristics of intrinsic point defects and their relationship with the electrical transport properties of MnTe based compounds, which provides an important guidance for further optimizing their thermoelectric performances.

Keywords: MnTe films, molecular beam epitaxy, intrinsic point defect, electrical transport properties

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa, 61.72.jd, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.71.20212350

* Project supported by the National Key Research and Development Program, China (Grant No. 2018YFB0703600) and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51632006).

† Corresponding author. E-mail: w.liu@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn