

Sb_2Te_3 热电薄膜的离子束溅射制备与表征^{*}

范 平[†] 郑壮豪 梁广兴 张东平 蔡兴民

(深圳大学物理科学与技术学院, 薄膜物理与应用研究所, 深圳市传感器技术重点实验室, 深圳 518060)

(2009 年 9 月 15 日收到; 2009 年 10 月 20 日收到修改稿)

采用离子束溅射技术交替沉积 Sb-Te-Sb 多层薄膜后进行高真空热处理, 直接制备 Sb_2Te_3 薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)仪、霍尔系数测试仪、薄膜 Seebeck 系数测量系统对所制备的薄膜特性进行表征. XRD 测量结果显示, 薄膜的主要衍射峰与 Sb_2Te_3 标准衍射峰相同, 在 $[101]/[012]$ 晶向取向明显, 存在较多的 Te 杂质峰; 霍尔系数测试结果表明, 薄膜为 p 型半导体薄膜, 薄膜电阻率较低, 其电导率接近于金属电导率, 载流子浓度量级为 10^{23} cm^{-3} , 具有良好的电学性能; Seebeck 系数测量结果显示, 薄膜具有良好的热电性能, 在不同条件下制备的薄膜的 Seebeck 系数在 $7.8\text{--}62 \mu\text{V/K}$ 范围; 在所制备的薄膜中, 退火时间为 6 h、退火温度为 200°C 的薄膜其 Seebeck 系数达到最大, 约为 $62 \mu\text{V/K}$, 且电阻率最小.

关键词: 离子束溅射, Sb_2Te_3 薄膜, 热电材料, 热处理

PACC: 7220P, 8115G, 7360P

1. 引言

热电材料是利用热电效应将热能和电能直接相互耦合、相互转换的一类极其重要的功能材料, 已被广泛应用于传感器、温差发电、高性能接收器和制冷器件等领域. 2008 年在新型热电材料研究方面取得了重要进展. 如日本大阪大学教授山中伸介和美国俄亥俄州立大学的研究人员合作, 成功研制了一种高热电转换效率的新型热电材料, 其转换效率为常规热电转换材料的 2 倍^[1]. 1993 年, Hicks 和 Dresslhaus 等^[2]首次提出使用超晶格结构的设想, 随后的理论研究和实验结果证明了降低材料维数可以提高热电材料的优值^[3-8], 从而使低维热电材料研究进入了一个新的时期. 近年来, 热电薄膜材料研究引起了人们的极大关注, 研究者采用化学气相沉积(CVD)、磁控溅射、电子束蒸发、分子外延等多种方法制备热电薄膜. 这些方法各有其优点与缺点, 但镀制的热电薄膜材料的优值确实得到了较大的提高, 在 Bi_2Te_3 系、 FeSi_2 系等材料的薄膜制备研究上取得了一些成果^[9-16]. 这些成果重新激发了人们研究热电物理与材料的热情. 最近研究发现, Sb_2Te_3 系材料具有非常优良的热电性能, 是制备高

性能热电薄膜器件的材料之一. 如 Carmo 等^[17]采用热蒸发法, Erdoğan 等^[18]采用电化学方法, 都成功制备出了具有较高 Seebeck 系数和较低的电阻率的 Sb_2Te_3 热电薄膜, 其最大优值系数达到 2.81. 但采用热蒸发法设备复杂昂贵、材料利用率低, 在制备过程中可控性较差; 而电化学方法对反应条件要求较高, 容易产生副作用, 难以获得质量较高的薄膜.

离子束溅射是在磁控溅射技术之后发展起来的一项溅射技术, 其制备的薄膜质量较高, 制备过程易于控制, 因此, 本工作采用离子束溅射技术交替沉积 Sb-Te-Sb 多层薄膜后进行高真空热处理. 并对所制备的 Sb_2Te_3 薄膜进行微结构、热电性能的检测和分析.

2. 实验方法

使用 FJL520 型超高真空双离子束溅射仪, 采用台阶仪和扫描电子显微镜(SEM)所带的能量散射谱(EDS)分别对 Sb 和 Te 的溅射速率和化学计量比进行定标, 以保证制备的化合物薄膜中, Sb 和 Te 的化学计量比接近 2:3, 总厚度在 200 nm 左右. 在室温条件下, 先在钠钙玻璃上溅射沉积 1 层 Sb, 溅射时间为 2 min; 再沉积 1 层 Te, 溅射时间为 4 min. 通

^{*} 深圳市传感器技术重点实验室开放基金(批准号: SST200901)资助的课题.

[†] E-mail: fanping@szu.edu.cn

过此交替沉积法,分别沉积了 6 层 Sb 和 5 层 Te,再在真空度量级为 10^{-4} Pa 下进行高真空热处理,形成 Sb_2Te_3 化合物薄膜. 沉积时的本底真空为 5.0×10^{-4} Pa,工作真空为 4.5×10^{-2} Pa. 衬底用厚度为 1.5 mm、长宽都为 30 mm 的钠钙玻璃,采用超声波化学清洗. 在退火温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,将沉积后的薄膜样品分别进行 2,4,6,8 h 的热处理,测量结果显示薄膜在 6 h 时性能较好. 为进一步研究其他热处理条件对薄膜的影响,在退火时间为 6 h 不变的情况下,又制备了退火温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 的薄膜.

使用 BRUKER-ax5-D8-ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪、ET9000 型霍尔效应测量仪及薄膜 Seebeck 系数测量装置测量和分析所制备的 Sb_2Te_3 薄膜的微结构和热电性能.

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 是在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的退火条件下,退火时间分别为 2,4,6,8 h 的薄膜 XRD 谱. 由图 1 可以看出,薄膜为六角密集型结构,其最强衍射峰 (101)/(012), (015), (0111), (0114) 与 Sb_2Te_3 的标准谱相符,表示已形成六角密集型结构的多晶;杂质衍射峰较多,主要为 Te 衍射峰,说明薄膜中 Te 与 Sb 形成 Sb_2Te_3 化合物后,又有单独取向结晶的情况,薄膜中富 Te;当退火时间为 2 h 时,衍射峰半高宽较大,杂质衍射峰 (104) 与主衍射峰 (0114) 强度相近,说明薄膜晶粒生长情况较差;当退火时间增加至 4 和 6 h 时,杂质衍射峰强度明显减弱,主衍射峰强度增大,说明薄膜生长情况良好,基本上已经形成了 Sb_2Te_3 化合物;当退火时间提高至 8 h 时,主衍射峰强度变弱,说明薄膜结晶情况下降. 从图 1 分析可知,退火加剧了原子间的相互作用,有利于交替沉积的薄膜融合形成化合物;开始进行退火时,薄膜生长取向明显,开始形成 Sb_2Te_3 结构,过量的 Te 以单质形式存在并开始结晶;随着退火时间的增加,薄膜结晶开始趋于饱和,晶粒生长逐渐减弱,晶粒之间空隙变小;当退火时间为 6 h 时,主衍射峰强度达到最大,说明薄膜生长完全,基本上完全形成了 Sb_2Te_3 化合物;当退火时间增加至 8 h 时,衍射峰强度变小,说明薄膜结晶完全后,以单质形式存在的

过量 Te 开始进入 Sb_2Te_3 亚晶格中,出现再结晶情况,结晶程度加剧,从而影响薄膜的结构. 因此,长时间的退火会增加薄膜缺陷,内应力、热膨胀及晶格匹配等因素的影响增大,导致 Sb_2Te_3 热电薄膜质量下降.

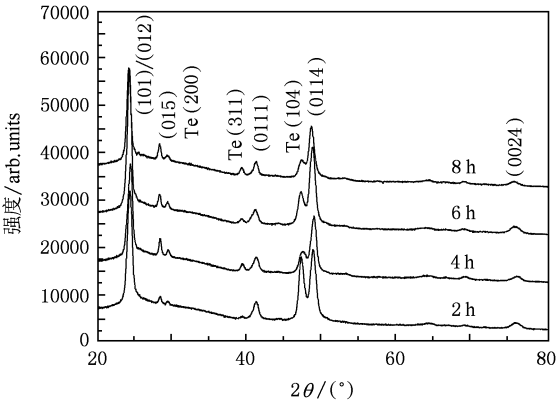


图 1 不同退火条件下 Sb_2Te_3 薄膜的 XRD 图谱

图 2 是在高真空下进行 150 $^{\circ}\text{C}$, 200 $^{\circ}\text{C}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 退火热处理的薄膜的 XRD 图谱. 由图 2 可知,低温下退火温度对薄膜影响较小,薄膜结晶情况良好;衍射峰强度随着退火温度的增加有增大趋势;退火温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,衍射峰半高宽较大,说明晶粒较小;当温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 时,主衍射峰强度最大,但单质 Te 生长明显,过量的 Te 会进入 Sb_2Te_3 的亚晶格,对薄膜的电导率和结构形成影响明显.

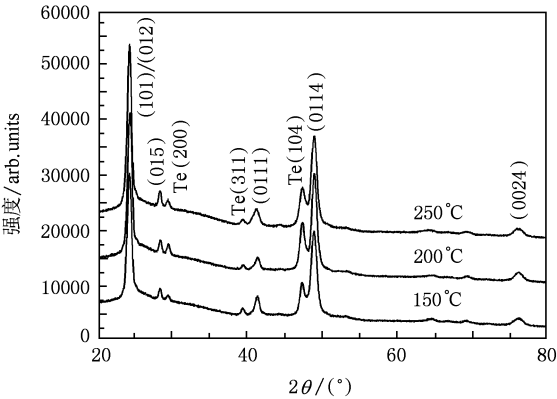


图 2 不同退火温度条件下 Sb_2Te_3 薄膜的 XRD 图谱

从上述的 XRD 图谱分析可以得知,使用离子束溅射沉积后,在一定高真空退火条件下,能够制备结构稳定的 Sb_2Te_3 热电薄膜;退火处理能够加剧原子间的扩散行为,使薄膜形成良好的化合物结构,

但退火条件对薄膜结构形成和成膜质量的影响较大,选择合适的退火条件是制备性能良好的薄膜的关键;所制备的所有薄膜在[101]/[012]晶向上具有择优趋向生长趋势,同时也在其他晶向上有不同程度的生长;薄膜富 Te,过量的 Te 以单质的形式存在,有利于调节薄膜的半导体特性.

3. 2. 热电性能分析

采用 ET9000 型霍尔效应测量仪和薄膜 Seebeck 系数测量仪测量不同热处理条件下薄膜的热电性能. 图 3 是不同退火时间与薄膜电阻率、Seebeck 系数的关系图. 表 1 是不同退火时间下,薄膜的其他电学性能测量结果.

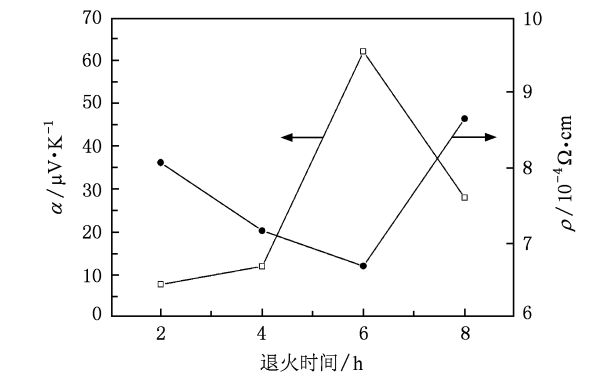


图3 不同退火时间与电阻率 ρ 、Seebeck 系数 α 的关系

表 1 不同退火时间下薄膜的其他电学性能测量结果				
退火时间/h	霍尔系数/ $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度/ 10^{23} cm^{-3}	载流子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	p/n 型
2	3.6835	1.6945	4.9305	p
4	2.9075	2.1467	4.3535	p
6	2.7782	2.2466	4.2618	p
8	5.6078	1.1130	6.4860	p

从图 3 可以看出,随着退火时间的增加,薄膜的 Seebeck 系数先增加后减少,电阻率先减少后增大;最大和最小 Seebeck 系数分别为 62 和 7.8 $\mu\text{V}/\text{K}$. 退火 6 h 时薄膜的 Seebeck 系数最大,且电阻率最小;薄膜电阻率都为 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级,接近于金属薄膜电阻率,具有良好的导电性能. 由表 1 可知,过量的 Te 类似于受主掺杂,空穴传导占据主导地位,表现为 p 型半导体薄膜,与 Seebeck 系数测量结果相符. 薄膜的载流子浓度为 10^{23} cm^{-3} ,大于一般的半导体化合物薄膜. 随着退火时间的增加,载流子浓度先增大后减小,迁移率先减小后增大,载流子

浓度随时间的变化率大于迁移率的变化率.

材料的 Seebeck 系数 α 与载流子浓度的关系可表示为 $\alpha = \gamma - \ln n$ (其中 γ 为散射因子, n 为载流子浓度),电阻率公式为 $\rho = \frac{1}{ne\mu}$ (其中 e 和 μ 分别是电子电量和载流子迁移率). 上述结果显示,薄膜的 α 值并没有随 n 的增大而减小,反而有增大的趋势. 原因在于薄膜在制备过程中先生长成多层薄膜结构后,再通过退火形成化合物. 在退火温度不变的情况下,随着退火时间的增加,薄膜逐步形成 Sb_2Te_3 化合物,在此过程中晶体缺陷增多,晶格振动和载流子相互作用变大,载流子散射会明显增强, γ 增大, μ 下降;而过量的 Te 导致载流子浓度 n 变大, n 的变化率大于 μ 的变化率,但 n 变化较小, $\ln n$ 几乎不变,故 α 值增大, ρ 变小. 当退火时间达到 6 h 后,薄膜已经完全形成金属化合物,此时 α 有最大值, ρ 有最小值. 当退火时间继续增加至 8 h 时,晶体缺陷、载流子相互作用减弱, γ 变小, μ 变大;但过量的 Te 会进入已经完全形成化合物的 Sb_2Te_3 的亚晶格中,施主杂质 Te 的减少,导致 n 急剧变小,故 α 值降低, ρ 变大.

图 4 是不同退火温度与薄膜电阻率、Seebeck 系数的关系图. 表 2 是不同退火温度下,薄膜的其他电学性能测量结果.

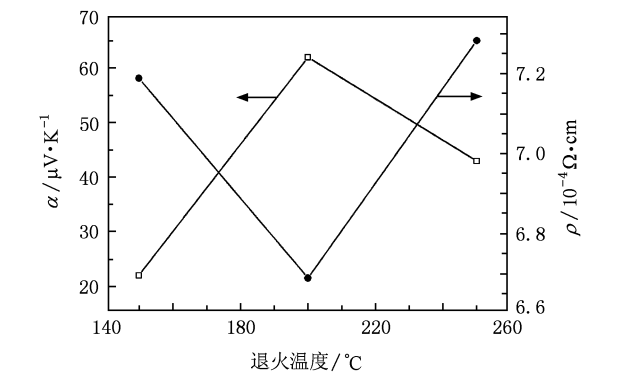


图4 不同退火温度与电阻率、Seebeck 系数的关系

表 2 不同退火温度下薄膜的其他电学性能测量结果				
退火温度/°C	霍尔系数/ $10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$	载流子浓度/ 10^{23} cm^{-3}	载流子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	p/n 型
150	3.9492	1.5804	5.4941	p
200	2.7782	2.2466	4.2618	p
250	3.5905	1.7383	4.5681	p

由图 4 可以看出,在退火时间不变的情况下,退火温度为 150 °C 和 250 °C 时薄膜的 Seebeck 系数分别为 22 和 43 $\mu\text{V/K}$,较 200 °C 退火处理的薄膜要小,且电阻率变化较大,在 200 °C 时有最优值.由表 2 可知,随着退火温度的增加,载流子浓度先增大后减小,迁移率先减小后增大.上述结果说明在退火时间不变的情况下,随着温度的升高,原子间相互作用和晶格振动加强,载流子散射增多,导致 α 值升高, ρ 变小;但当温度提高至 250 °C 时, α 值变小,这可能是由于高温下化合物薄膜层与层之间的结合更加紧密,在一定程度上减少了界面间对载流子的散射.但晶体在高温下缺陷增多,会阻碍载流子运动,导致 ρ 变大.

上述热电性能测试结果表明,薄膜具有较高的 Seebeck 系数,且电阻率接近于金属薄膜电阻率,导电性能良好.所有样品都为 p 型半导体薄膜,作为施

主杂质的 Te 对于薄膜质量影响较大,在适当退火条件下能够调节薄膜的电学性能,是提高薄膜质量的重要因素之一.

4. 结 论

采用离子束溅射技术交替沉积 Sb-Te-Sb 多层薄膜后,在适当的热处理条件下能够制备出性能良好的 Sb_2Te_3 化合物薄膜.经过适当热处理后的薄膜内部晶体结构稳定,电学性能良好;在其他工艺参数一致的情况下,改变退火时间和退火温度对 Sb_2Te_3 薄膜的性能影响比较明显.过量的 Te 能够调节薄膜的半导体特性,且作为施主杂质的 Te 导致了薄膜在载流子浓度增大的情况下,Seebeck 系数反而增大.所以,选择适当的 Te 掺杂量是提高 Sb_2Te_3 薄膜质量的关键,也将是今后研究的重点.

[1] Heremans J P, Jovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554

[2] Hicks L D, Dresslhaus M S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 19

[3] Farid A M, Atyia H E, Hegab N A 2005 *Vacuum* **80** 294

[4] Yu J L, Liu B, Zhang T, Song Z T, Feng S L, Chen B M 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 6125

[5] Noro H, Sato K, Kagechika H 1993 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1252

[6] Zou H L, Rowe D M, Min G 2001 *J. Cryst. Growth* **222** 82

[7] Liao C N, She T H 2007 *Thin Solid Films* **515** 8059

[8] Mu W D, Cheng H F, Chen Z H, Tang G P, Wu Z Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1212 (in Chinese) [穆武第、程海峰、陈朝辉、唐耿平、吴志桥 2009 物理学报 **58** 1212]

[9] Patil N S, Sargar A M, Mane S R, Bhosale P N 2008 *Mater. Chem. Phys.* **115** 47

[10] Liu J S 2003 *Technology and Application of Ion Beam Sputtering* (Beijing: National Defence Industry Press) (in Chinese) [刘金声 2003 离子束溅射沉积薄膜技术及应用(北京:国防工业出版社)]

[11] Pan Z J, Zhang L T, Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5308 (in Chinese) [潘志军、张澜庭、吴建生 2007 物理学报 **54** 5308]

[12] Mu W D, Cheng H F, Tang G P 2007 *Mater. Rev.* **21** 122 (in Chinese) [穆武第、程海峰、唐耿平 2007 材料导报 **21** 122]

[13] Zhou M, Li J F, Wang H 2007 *Chin. Sci. Bull.* **52** 114 (in Chinese) [周敏、李敬峰、王衡 2007 科学通报 **52** 114]

[14] Gao L J, Jin K, Zhao L, Wu B X, Li W Y, Zhu B Y, Cao L X, Xu B, Qiu X G, Zhao B R 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2054

[15] Zhang Y Q, Shi Y, Pu L, Zhang R, Zheng Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5198 (in Chinese) [张轶群、施毅、濮林、张荣、郑有料 2008 物理学报 **57** 5198]

[16] Jiang J, Li Y L, Xu G J, Cui P, Wu T, Chen L D, Wang G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2858 (in Chinese) [蒋俊、李亚丽、许高杰、崔平、吴汀、陈立东、王刚 2007 物理学报 **56** 2858]

[17] Carmo J P, Goncalves L M, Correia J H 2009 *Electron. Lett.* **45** 15

[18] Erdoğan I Y, Demir Ü 2009 *J. Electroanal. Chem.* **633** 253

Preparation and characterization of Sb_2Te_3 thermoelectric thin films by ion beam sputtering^{*}

Fan Ping[†] Zheng Zhuang-Hao Liang Guang-Xing Zhang Dong-Ping Cai Xing-Min

(Shenzhen Key Laboratory of Sensor Technology, Institute of Thin Film Physics and Applications,

College of Physical Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(Received 15 September 2009; revised manuscript received 20 October 2009)

Abstract

Antimony and tellurium were deposited alternatively on the substrates by ion beam sputtering with 11 periodic layers of Sb/Te deposited. The films were then annealed at the vacuum chamber. The properties of the thin films were tested by X-ray diffraction (XRD), Hall measurement and Seebeck coefficient measurement systems. XRD results indicate that the major diffraction peaks of the film match those of Sb_2Te_3 . The film growth is apparently at the $[101]/[012]$ orientation and many Te peaks are observed. Hall measurement reveals that all the samples are p-type and the resistivities are low. The electric conductivity of the films approaches that of the bulk metal and the carrier concentration is of 10^{23} cm^{-3} . Seebeck coefficient measurement shows that the samples have nice thermoelectrical properties and the seebeck coefficients are in the range of 7.8—62 $\mu\text{V/K}$. Among all, the samples annealed at 200 °C for 6 h have the highest seebeck coefficient of about 62 $\mu\text{V/K}$ and the lowest resistivity.

Keywords: ion beam sputtering, Sb_2Te_3 thin films, thermoelectric material, heat treatment

PACC: 7220P, 8115G, 7360P

^{*} Project supported by the Open Fund of the Shenzhen Key Laboratory of Sensor Technology, China (Grant No. SST200901).

[†] E-mail: fanping@szu.edu.cn