

## ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

© В. А. Меджидзаде, С. П. Джавадова, А. Ш. Алиев, Д. Б. Тагиев

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,  
Азербайджан, AZ 1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113  
E-mail: vuska\_80@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 июня 2020 г.  
После доработки 28 августа 2020 г.  
Принята к публикации 8 сентября 2020 г.

*Изучено влияние количественного состава электролита и гальваностатического режима электролиза на состав тонких полупроводниковых пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , электроосажденных в гальваностатическом режиме из электролита, состоящего из  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , растворенных в этиленгликоле. Результаты показывают, что при увеличении плотности тока и концентрации  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  содержание висмута в полученных пленках уменьшается. Повышение температуры электролита, увеличение концентрации  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и продление времени электролиза положительно действуют на увеличение содержания висмута в тонких пленках. Установлены оптимальный состав электролита и режим электрохимического осаждения для получения тонких пленок химического соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с составом, близким к стехиометрическому.*

Ключевые слова: электроосаждение; термоэлектрические свойства; тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; плотность тока; полупроводники

DOI: 10.31857/S0044461821010060

Для эффективного преобразования тепловой энергии в электрическую необходимы материалы с высокими термоэлектрическими свойствами. Важнейшими свойствами термоэлектрических устройств являются их энергетическая эффективность и чувствительность.

Селенид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) представляет собой узкозонный полупроводник группы  $\text{A}_2\text{VB}_3\text{VI}$  с высокими термоэлектрическими свойствами, проявляющимися уже при температурах, близких к комнатной. Он относится к классу материалов, известных как топологические изоляторы [1, 2].  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и твердые растворы на его основе широко используются в термоэлектрических и оптоэлектронных устройствах, таких как твердотельные охладители, тепловые насосы, сверхминиатюрные электронные устройства, инфракрасные датчики и пр. [3–6].  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  имеет две отдельные кристаллические фазы: ромбоэдрическую ( $R\bar{3}m$ ) [7] и метастабильную структуру — с ромбической фазой ( $Pnma$ ). Первая фаза характеризуется узкой запрещенной зоной около 0.35 эВ и низким удельным электрическим сопротивлением, вторая —

большой шириной запрещенной зоны 1.25 эВ [8] и более высоким удельным сопротивлением.

Тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  получают разными способами: термическим испарением, химическим осаждением, сольватермическим синтезом, сонохимическим синтезом, физическим осаждением из паровой фазы, осаждением металлоорганических соединений из паровой фазы, электроосаждением, молекулярно-лучевой эпитаксией, магнетронным распылением [9–11]. Среди этих методов электроосаждение является самым простым, относительно дешевым и позволяющим легко контролировать скорость роста и состав пленок [12].

Цель работы — изучение влияния различных факторов на состав и качество тонких полупроводниковых пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , полученных электрохимическим методом из растворов этиленгликоля.

### Экспериментальная часть

Для приготовления электролитов исходные вещества  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., АО «Вектон») и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$

(ч.д.а., ООО «Реахим») в отдельности растворяли в 100 мл этиленгликоля (ч.д.а., ПАО «Сибур-Нефтехим») при температуре 313–323 К.

Для установки режима потенцио- или гальваностатирования служил потенциостат марки IVIUMSTAT Electrochemical Interface. При проведении экспериментов по электрохимическому осаждению для получения тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  использовали стеклянную трехэлектродную электрохимическую ячейку. В качестве рабочего электрода использовали Pt-электрод площадью  $3 \times 10^{-3}$   $\text{дм}^2$  и Ni-электрод площадью  $2 \times 10^{-2}$   $\text{дм}^2$ . Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом — платиновая пластинка площадью  $4 \times 10^{-2}$   $\text{дм}^2$ . Для регулирования температуры в ячейке использовали универсальный ультратермостат UTU-4. Для получения образцов Ni электроды сначала электрохимически полировали в концентрированной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ , а затем восстанавливали в растворе, состоящем из 55 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 55 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 50 мл  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 293\text{--}303$  К,  $i = 50$   $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ,  $\tau = 180$  с), и промывали дистиллированной водой. Процессы электрохимического осаждения осуществляли в гальваностатическом режиме.

Изучение морфологии, рельефа и определение элементного состава (энергодисперсионная спектроскопия, ЭДС) электроосажденных образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Carl Zeiss Sigma (СЭМ), а также фотометрическим методом [13]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных тонких слоев проводили с помощью рентгенофазового анализатора D2 Phaser (Bruker) (фильтр  $\text{CuK}\alpha$ , Ni).

### Обсуждение результатов

Потенциодинамическим методом поляризации определена область потенциалов, при которых осаждаются висмут с селеном. Осаждение проводилось в области потенциалов  $-1.5 \div 1.5$  В на Pt- и Ni-электродах. Процесс совместного осаждения висмута с селеном на обоих электродах происходит одностадийно (рис. 1). На Pt-электроре осаждение начинается при потенциале  $-0.4$  В (рис. 1, а), а на Ni-электроре — при  $-0.7$  В (рис. 1, б).

Гальваностатическим методом изучено влияние различных факторов (концентрации исходных компонентов, температуры, плотности тока и времени электролиза) на состав осажденных пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  для определения оптимального количественного состава электролита и режима электролиза при установлен-

ном потенциале осаждения. Эксперименты проводили на Ni-электроре.

Влияние плотности тока на содержание висмута в полученных пленках изучено в интервале  $1.5\text{--}3.5$   $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . Эксперименты проводили при разных концентрациях исходных компонентов (рис. 2). Результаты показывают, что тонкие пленки с составом, близким к стехиометрическому, образуются из электролита состава  $0.07$  М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.03$  М  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  при плотности тока  $2.5$   $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$ . При этом содержание висмута и селена в осадках составляет 62.79 и 37.21% соответственно (стехиометрический состав 63.81% Bi и 36.18% Se). С повышением плотности тока до  $3.5$   $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$  содержание висмута в осадках уменьшается до 53.4%. Это связано с тем, что повышение плотности тока препятствует равномерному осаждению пленок на поверхности электрода, и поэтому они осаждаются также и на дно ячейки.

Влияние концентрации  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  изучено в интервале  $0.05\text{--}0.11$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  (рис. 3). Повышение концентрации в электролите положительно влияет на состав и качество полученных осадков. Для по-

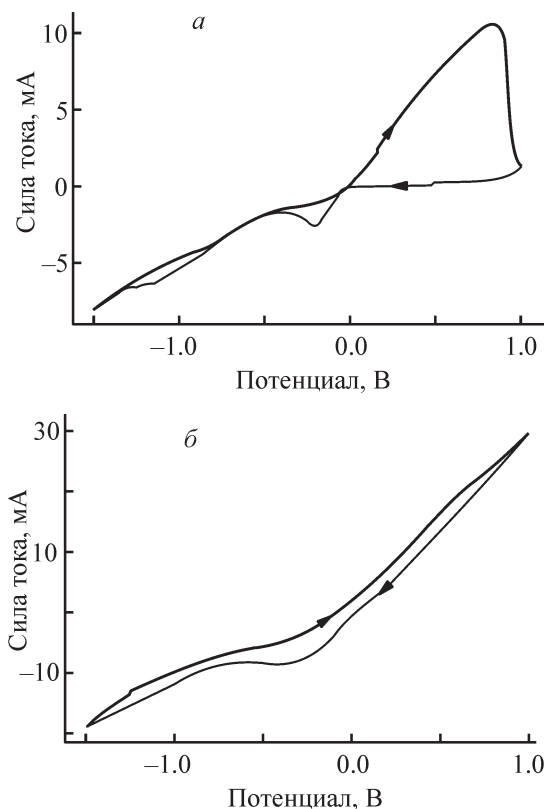


Рис. 1. Циклические поляризационные кривые электроосаждения тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на Pt- (а) и Ni-электродах (б).

Электролит (моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ):  $0.07\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.03\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $T = 298$  К,  $E_V = 0.02$  В  $\cdot \text{с}^{-1}$ .

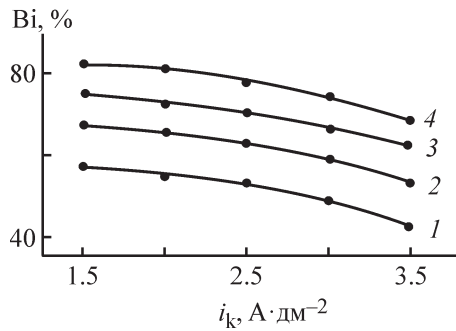


Рис. 2. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от плотности тока.

$T = 298$  К, растворитель  $C_6H_8O_7$ .

Электролит (моль·л<sup>-1</sup>): 1 —  $0.05Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.018H_2SeO_3$ , 2 —  $0.07Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.03H_2SeO_3$ , 3 —  $0.09Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.042H_2SeO_3$ , 4 —  $0.11Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.054H_2SeO_3$ .

лучения пленок стехиометрического состава оптимальная концентрация  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  в электролите составляет  $0.07$  моль·л<sup>-1</sup>. На состав электроосаж-

денных тонких пленок заметное влияние оказывает также изменение концентрации  $H_2SeO_3$  в электролите (рис. 3, б). С повышением концентрации  $H_2SeO_3$  в электролите содержание висмута в полученных осадках уменьшается, и состав, близкий к стехиометрическому, наблюдается при концентрации  $0.03$  моль·л<sup>-1</sup>  $H_2SeO_3$  и плотности тока  $2.5$  А·дм<sup>-2</sup>.

Влияние температуры на процесс осаждения изучено в интервале  $298$ – $338$  К. С повышением температуры электролита до  $328$  К массовая доля висмута в составе катодных пленок увеличивается (рис. 4, а). Выше этой температуры наблюдается незначительное уменьшение массовой доли висмута в составе катодных пленок, и качество электроосажденных пленок тоже изменяется. Черные, однородные, равномерные, кристаллические, блестящие пленки  $Bi_2Se_3$  образуются в интервале температур  $298$ – $308$  К, а при высоких температурах (до  $338$  К) на катоде получают черные, неравномерные, рыхлые пленки  $Bi_2Se_3$ , имеющие плохое сцепление с поверхностью электрода. Также происходит отклонение от стехио-

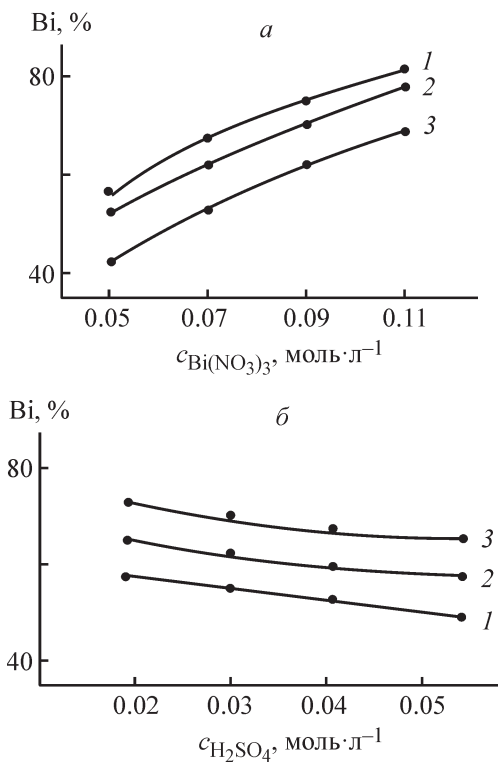


Рис. 3. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от концентрации  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (а) и  $H_2SeO_3$  (б) в электролите (моль·л<sup>-1</sup>):  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + H_2SeO_3 + C_6H_8O_7$ . Плотность тока (А·дм<sup>-2</sup>): 1 —  $1.5$ , 2 —  $2.5$ , 3 —  $3.5$ ;  $T = 298$  К.

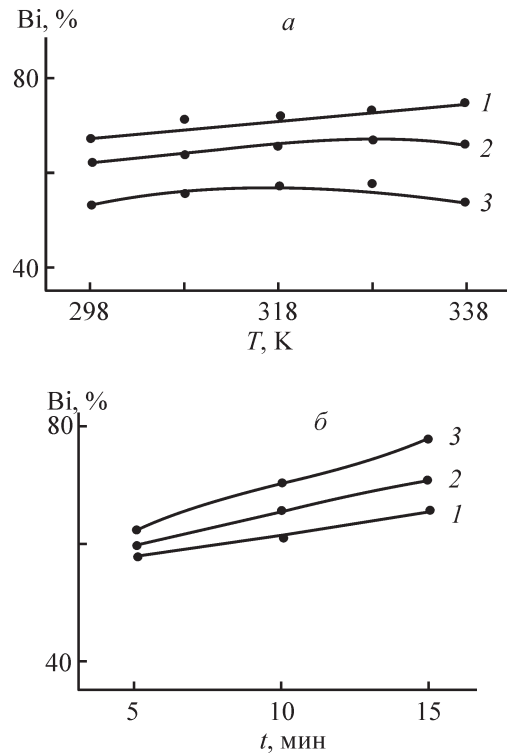


Рис. 4. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от температуры (а) и времени электролиза (б).

а) Электролит (моль·л<sup>-1</sup>):  $0.07 Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.03H_2SeO_3 + C_6H_8O_7$ ; плотность тока (А·дм<sup>-2</sup>): 1 —  $1.5$ , 2 —  $2.5$ , 3 —  $3.5$ .

б) Температура (К): 1 —  $298$ , 2 —  $318$ , 3 —  $338$ ; плотность тока  $2.5$  А·дм<sup>-2</sup>.

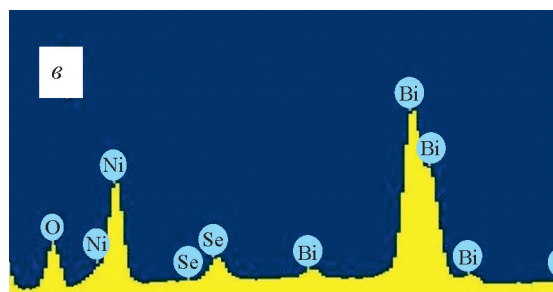
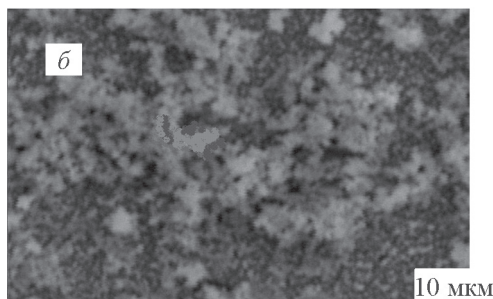
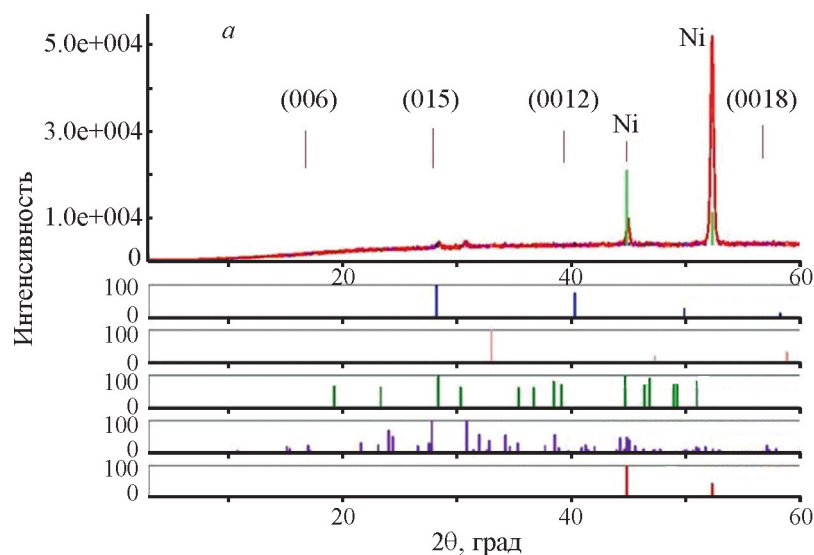


Рис. 5. Рентгенограмма (а), морфология (б) и энергодисперсионный спектр (элементный состав) (в) тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , осажденных из электролита (моль·л<sup>-1</sup>):  $0.07 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.03\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $T = 298 \text{ K}$ . Плотность тока  $2.5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ , время электролиза 10 мин.

метрического состава осажденных пленок. Поэтому, все дальнейшие эксперименты по получению тонких пленок соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  проводились при температуре 298 K.

С повышением температуры и времени электролиза от 5 до 15 мин содержание висмута в осадках увеличивается (рис. 4, б). Несмотря на это, сцепление пленок с поверхностью электрода и качество их ухудшаются. Поэтому для получения равномерных, кристаллических, блестящих, черных покрытий химического соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  электролиз проводили в течение 10 мин. При указанном режиме толщина пленок составляет 2–4 мкм.

Полученные результаты подтверждены данными РФА и СЭМ. Дифракционные пики (006), (015), (012), (018), наблюдаемые на рентгенограмме (рис. 5, а) при углах  $2\theta$ , близких к  $\sim 18^\circ$ ,  $\sim 29^\circ$ ,  $\sim 38^\circ$  и  $58^\circ$  соответственно, характерны для ромбоэдрической структуры  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Наличие интенсивного пика (015) свидетельствует о росте пленок преимущественно в направлении (015). Пиков других элементов не зарегистриро-

вано, что свидетельствует о чистоте образцов. Четкие пики, наблюдаемые при  $2\theta \sim 45^\circ$  и  $52^\circ$ , относятся к Ni-подложке. По результатам СЭМ (рис. 5, б), пленка состоит из большого числа цветкообразных зерен с заметной пористостью, проявляющейся на изображении в виде темных точек. Размеры зерен изменяются в интервале от долей микрометра до 5 мкм. Каждое из этих зерен («цветков») состоит из нескольких тонких листов, переплетенных между собой [14]. Механизм формирования такой морфологии может быть связан со свойствами подложки, а также с особенностями анизотропной структуры решетки полупроводникового соединения группы  $\text{A}_2\text{VB}_3\text{VI}$ , к которому относится  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Это приводит к анизотропному росту пленок во время электрохимического синтеза. Неоднородность размеров разных зерен обусловлена их высокой пористостью, которая позволяет им свободно расти во время осаждения.

По результатам ЭДС-анализа (рис. 5, в), пленки в основном состоят только из Bi и Se. Наличие атомов никеля в спектре обусловлено Ni-электродом.

### Выводы

На основе полученных результатов выбран оптимальный режим электрохимического осаждения и состав электролита для получения тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с составом, близким к стехиометрическому. Состав электролита (моль·л<sup>-1</sup>):  $0.07 \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0.03\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; плотность тока  $2.5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$ ; время электролиза 10 мин.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2019–2020 гг.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Меджидзаде Вюсала Асим кызы, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5639-3104>

Джавадова Севиндж Пири кызы, ORCID: <https://sandbox.orcid.org/0000-0001-7974-6072>

Алиев Акиф Шухан оглы, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0560-5263>

Тагиев Дильгам Бабир оглы, академик НАН Азербайджана,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>

### Список литературы

- [1] Kong P. P., Zhang J. L., Zhang S. J., Zhu J., Liu Q. Q., Yu R. C., Fang Z., Jin C. Q., Yang W. G., Yu X. H., Zhu J. L., Zhao Y. S. Superconductivity of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  at high pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. V. 25. ID 362204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/36/362204>
- [2] Li L.-L., Xu W. Thermoelectric transport by surface states in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -based topological insulator thin films // *Chin. Phys. Lett.* 2015. V. 32. N 4. ID 047304. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/4/047304>
- [3] Andzane J., Buks K., Strakova M. N., Zubkins M., Bechelany M., Marnauza M., Baitimirova M., Erts D. Structure and doping determined thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films deposited by vapour-solid technique // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2019. V. 18. P. 948–954. <https://doi.org/10.1109/tnano.2019.2939862>
- [4] Kannan A. G., Manjulavall T. E. Structural, optical and electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films prepared by spray pyrolysis technique // *Int. J. ChemTech Res.* 2015. V. 8. N 11. P. 599–606.
- [5] Tse G., Yu D. The first principle study: Electronic and optical properties in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // *Comput. Condens. Matter*. 2015. N 4. P. 59–63. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.09.001>
- [6] Souza P. B., Tumelero M. A., Zangari G., Pasa A. A. Tuning electrodeposition conditions towards the formation of smooth  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. N 7. P. D401–D405. <https://doi.org/10.1149/2.0531707jes>
- [7] Cava R. J., Ji H., Fucillo M. K., Gibson Q. D., Hor Y. S. Crystal structure and chemistry of topological insulators // *J. Mater. Chem. C*. 2013. N 1. P. 3176–3189. <https://doi.org/10.1039/C3TC30186A>
- [8] Filip M. R., Patrick C. E., Giustino F. GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonelite, bismuthinite, and guanajuatite // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. ID 205125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205125>
- [9] Pejova B., Grozdanov I. Chemical deposition and characterization of glassy bismuth (III) selenide thin films // *Thin Solid Films*. 2002. V. 408. P. 6–10. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00085-8)
- [10] Liu Y., Cao L., Zhong J., Yu J., He J., Liu Z. Synthesis of bismuth selenide nanoplates by solvothermal methods and its stacking optical properties // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. ID 035302. <https://doi.org/10.1063/1.5063609>
- [11] Cui H. M., Liu H., Wang J. Y., Li X., Han F., Boughton R. I. Sonochemical synthesis of bismuth selenide nanobelts at room temperature // *J. Cryst. Growth*. 2004. V. 271. P. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.015>
- [12] Xiaolong L., Zhen X. The effect of electrochemical conditions on morphology and properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thick films by electrodeposition // *Mater. Lett.* 2014. V. 129. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.009>
- [13] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. С. 82.
- [14] Li X., Cai K., Li H., Wang L., Zhou C. Electrodeposition and characterization of thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  thin films // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2010. N 1. P. 104–107. <https://doi.org/10.1007/s12613-010-0118-x>