

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ ТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ SmS

© 2019 г. В. И. Стрелов¹, Е. Б. Баскаков^{1,*}, Ю. Н. Бендрышев¹, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: baskak92@gmail.com

Поступила в редакцию 06.03.2018 г.

После доработки 28.03.2018 г.

Принята к публикации 09.04.2018 г.

Исследованы особенности получения методом магнетронного распыления мишеней тонких пленок SmS для разработки термопреобразователей, не требующих принудительного создания градиента температуры. Разработана экспериментальная конструкция термопреобразователя, представляющая собой систему последовательного напыления на подложку из Ti пленок Ni–SmS–Ni. На изготовленном экспериментальном образце продемонстрировано наличие генерации термоЭДС в тонкой пленке SmS.

DOI: 10.1134/S0023476119020292

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники и технологий неразрывно связано с поиском новых источников энергии, в первую очередь – электрической. Несмотря на то что основной объем электроэнергии в мире вырабатывается классическими углеводородными источниками питания, в последнее время наблюдается значительное увеличение доли альтернативной энергетики в общем объеме выработки электроэнергии [1].

Среди альтернативных источников питания перспективными являются теплоэлектрогенераторы (ТЭГ), способные напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую [2]. Работа известных в настоящее время ТЭГ основана на эффекте Зеебека, принцип действия которого заключается в возникновении электродвижущей силы (ЭДС) в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных разнородных проводников, на контактах между которыми необходимо постоянно поддерживать разницу температур. Существенным ограничением преимуществ термоэлектрического преобразования на основе эффекта Зеебека остаются относительно низкий коэффициент эффективности преобразования теплового потока в электрическую энергию (КПД = 9–14%) и необходимость принудительного создания градиента температуры, что не позволяет таким устройствам конкурировать с классическими, углеводородными энергоносителями.

В этой связи основная цель работы – исследование особенностей получения тонких пленок

моносulfида самария SmS, проявляющих эффект возникновения термоЭДС, для разработки на их основе термопреобразователей, работающих без принудительного создания градиента температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность генерации электрического тока в сульфиде редкоземельных металлов без приложения градиента температуры [3–5] создает предпосылки для создания новой группы материалов, представляющих собой основу для получения альтернативного источника возобновляемой электрической энергии, и разработки перспективного и эффективного ТЭГ.

Термовольтаический эффект, характерный для SmS, обусловлен спецификой его электронной зонной структуры. Дефектные ионы самария Sm^{+2} , находящиеся не в узлах кристаллической решетки (в вакансиях подрешетки серы [6]), обеспечивают наличие высокой концентрации примесных донорных уровней (10^{20} – 10^{21} см⁻³), с которых при достижении определенной температуры происходит коллективный заброс электронов в зону проводимости и возникает генерация ЭДС [7].

Как показали наши исследования и исследования других авторов [8, 9], параметры термоэлектрического преобразования в кристаллических образцах SmS меняются от образца к образцу (нет воспроизводимости), поскольку они связаны с количеством дефектных ионов Sm^{+2} , а степень

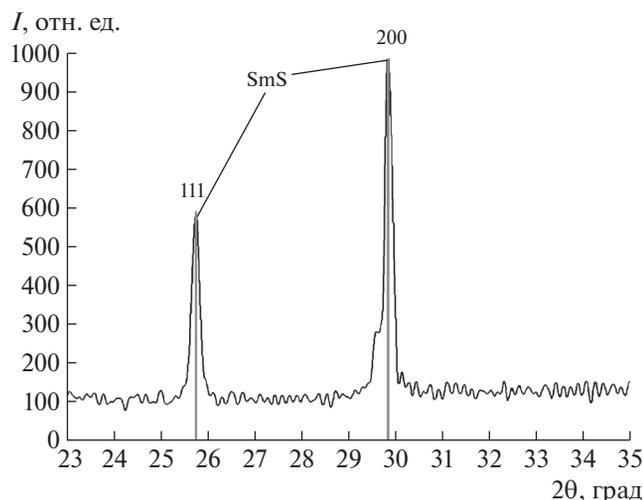


Рис. 1. Дифрактограмма образца мишени SmS (Sm:S = 1.2 : 1).

дефектности кристаллов зависит от технологии их получения. Поэтому более перспективной является разработка эффективной и эргономичной конструкции ТЭГ на основе сульфида самария с использованием технологии тонкопленочных структур, в которых будет достигаться воспроизводимость параметров термоэлектрического преобразования.

В процессе предварительных исследований были получены результаты, показавшие, что термоЭДС в кристаллическом SmS действительно вырабатывается при равномерном нагреве. Таким образом, нет необходимости создания разницы температур в образце, как в случае с эффектом Зеебека. Было экспериментально установлено, что значение термоЭДС для цилиндрического образца поликристаллического SmS размером $\varnothing 1.5 \times 1.5$ мм, спеченного при 1880–2180°C (что приводило к получению плотноспеченных, литых поликристаллических керамических образцов со сформированной зеренной структурой), составляло 37 мВ при силе тока до 24 мА. По результатам проведенного эксперимента эффект наблюдался в диапазоне температур от 75 до 600°C [10].

Создание эффективных ТЭГ на основе SmS с использованием стандартной планарной технологии микроэлектроники является важным ввиду возможности создания ТЭГ малых размеров и его интеграции в микроэлектронное устройство. Такой подход позволит разработать конструкцию высокоэффективного ТЭГ, одним из вариантов которой будет создание системы из элементарных ТЭГ с минимально возможным размером при максимально возможном КПД, которые будут соединены между собой системой контактов в единую батарею. В качестве базовой технологии

для создания эффективных ТЭГ предполагается создание совокупности единичных ячеек, полученных на тонких пленках, объединенных в батарею.

Тонкие пленки SmS получали с помощью магнетронного распыления мишени из поликристаллического SmS с соотношением компонентов 1.2 : 1 ($\text{Sm}_{1.2}\text{S}_1$), полученного по технологии, описанной в [11]. Такое соотношение компонентов выбрано из-за необходимости создания повышенной концентрации примесных межузельных ионов самария [7]. Исходный порошок SmS с избытком самария получали ампульным методом из однородного мелкодисперсного самария и серы в изотермических режимах последовательно при температурах 300, 600, 900°C. Далее проводилась высокотемпературная обработка в атмосфере Ag при температуре 2000–2150°C. Температура и длительность обработки определялись экспериментально. Для последующего приготовления таблеток (мишеней) SmS методом холодного прессования использовалась фракция ≥ 90 мкм.

Поскольку мишени являются исходным материалом для получения пленок SmS с помощью магнетронного распыления, то от их состава зависело качество получаемых пленок. В этой связи был проведен их рентгенофазовый анализ (РФА) и исследован элементный состав.

Результаты РФА мишени (рис. 1), проведенного после ее изготовления, показывают, что в рассматриваемых образцах основную часть составляет фаза SmS кубической сингонии с пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 5.975 \text{ \AA}$, что соответствует полупроводниковой фазе SmS. Кроме того, обнаружено наличие $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ с тригональной решеткой ($a = 3.88$, $b = 6.70 \text{ \AA}$), что связано с окислением мишени при прессовании. При спекании мишени при 1630–1730°C ввиду частичной термической диссоциации SmS в образцах присутствует небольшое количество примесных внедрений фазы Sm_3S_4 с параметром решетки $a = 8.53 \text{ \AA}$. Анализ проводился с помощью дифрактометра Дрон-7 ($\text{CuK}\alpha$ -излучении, Ni-фильтр).

Структура поверхности мишени и ее элементный состав в зоне эрозии после процесса магнетронного распыления показаны на рис. 2 и в таблице 1 соответственно. Анализ элементного состава проводился с помощью растрового электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 15 кэВ.

На рис. 2 видна пористость структуры поверхности, что демонстрирует недостаточно полную спекаемость поликристаллической фазы SmS в мишени. Развитая морфология поверхности мишени ускоряет окисление материала, в связи с чем в ней содержится значительное количество кислорода, что демонстрируют данные анализа элементного состава для мишени (таблица 1).

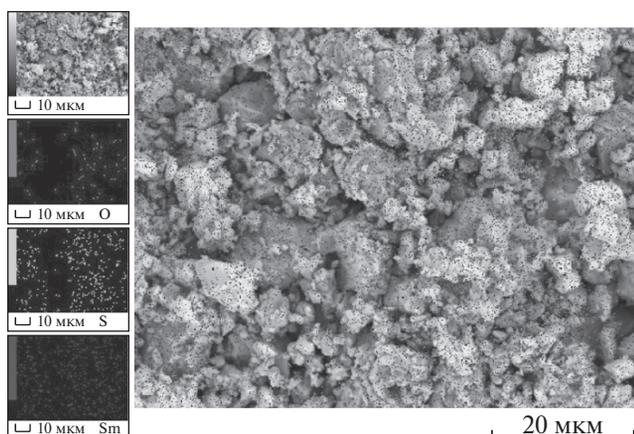


Рис. 2. Подготовленная поверхность мишени $\text{Sm}_{1.2}\text{S}_1$.

Проведенный анализ показывает необходимость дополнительного спекания мишени в инертной среде до состояния плотноспеченного, литого поликристаллического SmS для увеличения плотности материала и уменьшения площади свободной поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пленки SmS необходимой толщины (≥ 1 мкм) была разработана и изготовлена конструкция магнетрона с водяным охлаждением [12].

На первых этапах работы в процессе магнетронного распыления на подложках ситалла получены и исследованы тонкие пленки SmS толщиной 0.5–10 мкм. Исследования элементного состава и анализ изображений электронной микроскопии пленок, полученных магнетронным распылением, показали, что в случае распыления материала мишени $\text{Sm}_{1.2}\text{S}_1$ пленки неоднородны по диаметру, при этом происходят уменьшение концентрации серы и увеличение зернистости от центральной области к периферии (рис. 3, таблица 1). Недостаток серы в тонких пленках предполагается устранить путем создания атмосферы паров серы в процессе распыления SmS с последующим вакуумным отжигом пленки, при котором происходит десорбция избыточной серы, приобретенной в процессе распыления SmS [13].

Таблица 1. Процентное соотношение элементов в образцах сульфида самария

Элементы	Атомная доля, %		
	Мишень $\text{Sm}_{1.2}\text{S}_1$	Пленка SmS , центральная область	Пленка SmS , периферийная область
O	11.94	3.6	27.55
S	31.51	49	13.11
Sm	56.54	47.4	59.34

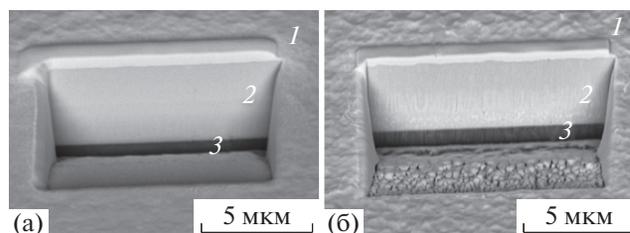


Рис. 3. Срез ионным пучком пленки SmS , полученной магнетронным распылением: а – центральная область пленки, б – периферийная область, где 1 – поверхность пленки, 2 – торцевая поверхность среза пленки, 3 – подложка ситалла, на которую проводилось напыление.

дующим вакуумным отжигом пленки, при котором происходит десорбция избыточной серы, приобретенной в процессе распыления SmS [13].

Несмотря на неоднородность получаемых пленок, в исследуемом образце (рис. 3) обнаружена генерация термоЭДС до 8.8 мВ при нагреве до 140°C . Исходя из полученных результатов, были проведены пробные эксперименты по отработке конструкции и созданию прототипа высокоэффективного ТЭГ на основе тонких пленок SmS .

При работе над созданием экспериментального образца ТЭГ методом магнетронного распыления была выбрана структура конструкции послойного напыления в виде “сэндвича”. На нижний контактный слой подложки из Ti наносится пленка Ni , обеспечивающая лучшую адгезию с последующей наносимой пленкой SmS . При этом в технологическом процессе используется центральная часть распыляемой пленки SmS (таблица 1). Последней операцией является нанесение контактного слоя Ni .

На рис. 4 представлен экспериментальный образец прототипа термоэлектрического элемента, изготовленный методом магнетронного распыления. На данном этапе предварительных экспериментальных исследований в качестве нижнего контакта использовалась подложка из титана диаметром 25 мм. Площадки слоя SmS имеют размеры 1 и 3 мм².

Лучшие результаты генерации термоЭДС были получены на площадке размером 1 мм². При нагреве до 150°C значение термоЭДС составляло 4 мВ. Важным является наличие тока – при присоединении в цепь измерения нагрузки $R_{\text{нагр}} = 0.33$ Ом значение термоЭДС снижается до 2 мВ, что показывает наличие тока порядка 6 мА. Регистрируемые значения термоЭДС и силы тока имеют достаточно высокую степень повторяемости и зависят лишь от внутреннего сопротивления образца и температуры.



Рис. 4. Образец экспериментальной ячейки ТЭГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования особенностей получения методом магнетронного распыления тонких пленок сульфида самария с эффектом возникновения термоЭДС без принудительного создания градиента температуры. С помощью разработанного магнетрона с водяным охлаждением получены пленки SmS толщиной 0.5–10 мкм.

Показано, что для получения однородных пленок с низким внутренним сопротивлением методом магнетронного распыления необходимо спекать мишени SmS до плотноспеченного, литого поликристаллического состояния.

Исследован экспериментальный образец прототипа термопреобразователя, конструкция которого состоит из послойного напыления Ni, SmS, Ni в виде “сэндвича”. Создан прототип ячейки ТЭГ, показавший наличие генерации термоЭДС.

Предполагается, что разрабатываемая технология производства ТЭГ на основе SmS будет отличаться экономичностью и простотой при высокой эффективности устройств.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) и Минобрнауки с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Key world energy statistics, International Energy Agency. 2017. С. 30.
2. Дмитриев А.В., Звягин И.П. // Успехи физ. наук. 2010. Т. 180. С. 821.
3. Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136.
4. Грошев И., Полухин И. // Компоненты и технологии. 2014. № 8. С. 128.
5. Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 29.
6. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1501.
7. Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 997.
8. Егоров В.М., Каминский В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1521.
9. Стрелов В.И., Баскаков Е.Б., Косушкин В.Г., Бендрышев Ю.Н. // Тр. XXXV Всерос. науч.-техн. конф. “Проблемы эффективности и безопасности функционирования сложных технических и информационных систем”, Серпухов, 2016. Ч. 8. С. 158.
10. Стрелов В.И., Баскаков Е.Б., Бендрышев Ю.Н., Косушкин В.Г. // Первый Российский кристаллогр. конгр. “От конвергенции наук к природоподобным технологиям”. Москва, ВДНХ, 21–26 ноября 2016. С. 46.
11. Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О. // Вестн. ТГУ. 2011. № 5. С. 179.
12. Баскаков Е.Б., Бендрышев Ю.Н., Косушкин В.Г. и др. // Тез. докл. XIV Междунар. семинара Структурные основы модификации материалов (МНТ-ХIV). Обнинск. ИАТЭ. 13–15 июня 2017. С. 90.
13. Тетерин П.Е., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Парфенов О.Е. // Научная сессия НИЯУ МИФИ. 2010. Т. 3. С. 1.