

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362, 621.315.592.3, 532.782

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ОТЖИГА В ИНТЕРВАЛЕ 100–900 К

© 2021 г. С. В. Новиков^{1,*}, А. С. Антонов¹, А. А. Поспеев¹,
В. С. Кузнецова¹, А. Т. Бурков¹

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

*E-mail: S.Novikov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

Изучены термоэлектрические свойства тонких пленок $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ в аморфном и кристаллическом состояниях, а также на разных стадиях отжига в интервале температур 100–900 К. Процесс кристаллизации аморфных пленок при температуре ~550 К сопровождается ростом удельного сопротивления и термоэдс. Аморфные пленки кристаллизуются с образованием нанокристаллов CrSi_2 со средним размером зерна 10–20 нм. Рост удельного сопротивления обусловлен появлением кристаллической фазы и образованием межфазных границ между кристаллической и аморфной фазами. Рассеяние носителей заряда на межфазных границах носит селективный характер, что приводит к появлению дополнительного вклада в термоэдс.

DOI: 10.1134/S1992722321030146

ВВЕДЕНИЕ

Малая эффективность термоэлектрического преобразования энергии – главная проблема, сдерживающая массовое применение термоэлектрических источников питания. Эффективность термоэлектрического преобразователя определяется в основном свойствами материалов его активных элементов – ветвей термоэлементов. Эти свойства характеризуются параметром Z (параметр Иоффе) [1]:

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa},$$

где S – коэффициент термоэдс, ρ – удельное электрическое сопротивление, κ – удельная теплопроводность.

Увеличение параметра Z является сложной задачей, поскольку связано с одновременной оптимизацией трех связанных параметров материала: материал должен быть хорошим электрическим проводником, являясь при этом плохим проводником тепла, и иметь высокое значение коэффициента термоэдс. Идеальный термоэлектрик – это одновременно “электронный кристалл” с высокой электропроводностью и термоэдс и “фононное стекло” с низкой теплопроводностью.

Большинство современных эффективных термоэлектрических материалов являются сильно-

легированными полупроводниками, они обладают очень низкой теплопроводностью и достаточно высокой проводимостью по сравнению с тепловыми изоляторами. Чтобы получить хороший полупроводниковый термоэлектрик, исходный полупроводниковый материал необходимо оптимизировать. Существует несколько подходов для повышения параметра Z полупроводников. Традиционные способы основаны на управлении электронной проводимостью и термоэдс за счет выбора оптимальной концентрации носителей заряда, ширины запрещенной зоны, модификации химического состава. Другое направление связано с наноструктурированием материалов для снижения решеточного вклада теплопроводности, увеличения термоэдс с сохранением высокой электрической проводимости [2].

В концепции наноструктурирования можно выделить два главных направления:

– низкоразмерные системы с квантовыми ямами, проволоками, квантовыми точками. Увеличение эффективности в таких системах ожидается за счет специфики функции плотности состояний в 2D-, 1D-системах и снижения решеточной теплопроводности [3];

– нанокompозитные материалы, представляющие собой однофазные или многофазные материалы с наноразмерными структурными элементами и большой объемной долей границ. Приме-

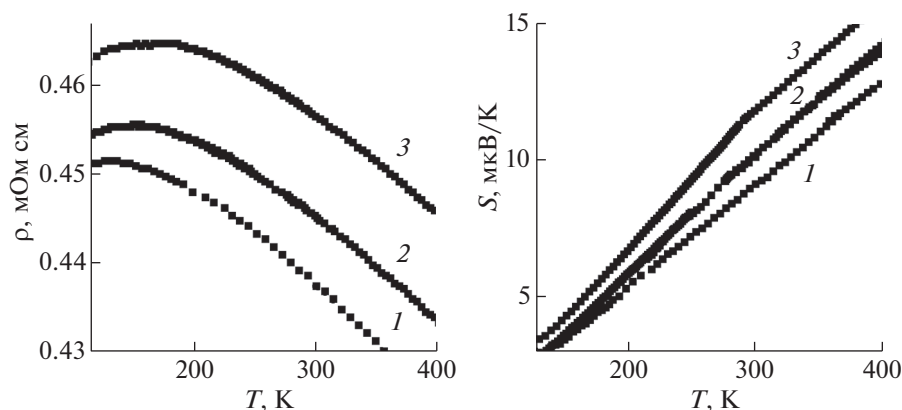


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс аморфной пленки $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ толщиной 72 нм на разных стадиях отжига: 1 – до 400, 2 – до 490, 3 – до 530 К.

рами таких наноконпозитов являются нанокристаллические (НК) однофазные материалы; двух- или многофазные композиты, в которых в матрице основного соединения имеются нановключения другого соединения. Нанонеоднородности, распределенные по всему объему, способны существенно изменять параметры фоновонного и электронного рассеяния. В таких композитах наблюдаются снижение решеточной теплопроводности и рост термоэдс при относительно небольшом уменьшении электропроводности [4, 5].

Основным механизмом, приводящим к росту эффективности наноконпозитов, является снижение решеточной теплопроводности. Наличие специфического рассеяния носителей на нанонеоднородностях, точнее, рассеяние на потенциальных барьерах, образованных границей раздела зерен или фаз, приводит к снижению проводимости и в некоторых случаях к росту термоэдс, который может скомпенсировать уменьшение электропроводности и привести к дополнительному росту эффективности [6].

В настоящей работе исследованы термоэлектрические свойства аморфных и нанокристаллических тонких пленок $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$, соответствующих составу кристаллического полупроводника CrSi_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аморфные пленки были получены магнетронным распылением композитной мишени на холодную Si/SiO_2 подложку. Слой SiO_2 служит электрическим изолятором для устранения шунтирования пленки кремниевой подложкой.

Аморфные пленки имели толщину 72 нм, ширину 1 мм, расстояние между потенциальными электродами составляло 3 мм. Для измерения удельного сопротивления и термоэдс использова-

на установка, разработанная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [7]. Установка позволяет проводить измерения удельного сопротивления и термоэдс от 100 до 1000 К. Измерения происходят в режиме непрерывного нагрева или охлаждения со скоростью 5–10 К/мин. Такой режим позволяет проводить измерения образцов во всем интервале температур в течение 2–3 ч. В качестве образцов могут быть установлены как тонкие пленки, так и достаточно толстые объемные материалы (до 4 мм). Измерения термоэлектрических свойств происходят в атмосфере чистого гелия [8].

Измерение теплопроводности тонких пленок в данной работе не проводили. Поэтому при сравнении эффективности тонкопленочных материалов будем использовать не величину Z , а величину фактора мощности $PF = S^2/\rho$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аморфные пленки $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ по своим электрическим свойствам близки к аморфным металлам – обладают низким значением термоэдс и удельного сопротивления. Типичные температурные зависимости этих величин представлены на рис. 1 (кривые 1).

Падение сопротивления с повышением температуры связано с тем, что в аморфных материалах электрическая проводимость определяется температурной зависимостью структурного фактора в окрестности $q = 2k_F$, где q – изменение волнового вектора носителя заряда в процессе рассеяния, $2k_F$ – волновой вектор Ферми. Это условие соответствует рассеянию носителя “назад”. Структурный фактор в аморфных и жидких материалах, в свою очередь, определяется структурой ближнего порядка [10, 11]. С ростом температуры зависимость структурного фактора от волнового вектора становится шире, а его амплитуда в максимуме уменьшается. В случае, если значения $2k_F$

оказываются вблизи максимума структурного фактора, сопротивление с ростом температуры уменьшается.

Термоэдс имеет линейную зависимость и растет с повышением температуры. Значения и характер зависимости термоэдс типичны для металлов. Ранее было установлено, что при многократном нагреве и охлаждении аморфная структура в системе $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ остается стабильной при условии, что температура нагрева не превышает 420 К. В этом случае прямой и обратный ход температурных зависимостей удельного сопротивления и термоэдс совпадают. При температуре около 420 К происходит структурная релаксация пленок с изменением ближнего порядка. При этом температура начала структурной релаксации пленок системы $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ практически не зависит от состава [12].

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс на разных стадиях отжига аморфной пленки $\text{Cr}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$, стадии 1–3. Стадии отжига представляют собой последовательный нагрев и охлаждение пленки. Нагрев на каждой последующей стадии отжига осуществляется до более высокой температуры. Результаты структурного анализа указывают, что при температурах отжига, не превышающих 550 К, не наблюдается образования кристаллической структуры и все изменения транспортных свойств связаны с изменением ближнего порядка [13]. Таким образом, изменения температурных зависимостей на стадиях отжига 1–3 (рис. 1) связаны с изменением ближнего порядка аморфной пленки. Изменение ближнего порядка по мере отжига связано с процессами упорядочения в аморфной фазе. Эти процессы приводят к тому, что хвосты плотности состояния в запрещенной зоне уменьшаются за счет уменьшения числа оборванных связей. Уменьшение хвостов плотности состояний приводит к увеличению сопротивления и сдвигу уровня Ферми, приводящему к росту термоэдс.

На рис. 2 показаны температурные зависимости фактора мощности аморфной пленки CrSi_2 на разных стадиях отжига. Благодаря постепенному росту термоэдс в ходе отжига пленки фактор мощности также растет.

При достижении температуры ~550 К происходит резкий рост термоэдс и удельного сопротивления, что свидетельствует о начале кристаллизации аморфной фазы [13]. С увеличением содержания кремния в пленках системы $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ возрастает температура начала кристаллизации с 550 К для $x = 0.55$ до 650 К для $x = 0.87$ [12]. Установлено, что у пленок состава $\text{Cr}_{0,26}\text{Si}_{0,74}$ температура начала кристаллизации и скорость кристаллизации возрастают с ростом толщины [14]. Дан-

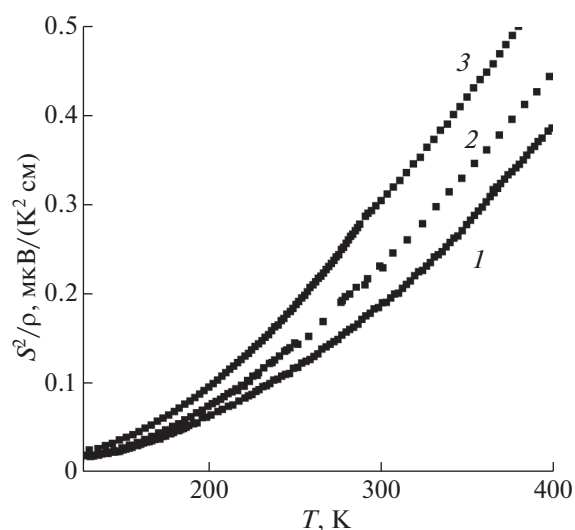


Рис. 2. Температурная зависимость фактора мощности аморфной пленки $\text{Cr}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ толщиной 72 нм на разных стадиях отжига: 1 – до 400, 2 – до 490 К, 3 – до 530 К.

ных о зависимости температуры кристаллизации от толщины для пленок других составов нет.

На начальных стадиях кристаллизации пленки представляют собой аморфную матрицу с заключенными в нее нанокристаллами соединения CrSi_2 . По мере отжига количество НК-фазы возрастает, а аморфной – уменьшается. Поскольку исходный состав пленок близок к составу CrSi_2 , в процессе кристаллизации состав и свойства остаточной аморфной матрицы не изменяются. Поэтому изменения свойств пленки определяются соотношением объемных долей аморфной и кристаллической фаз, свойствами и геометрией границ раздела фаз. На рис. 3, 4 представлены зависимости удельного сопротивления и термоэдс НК-пленок $\text{Cr}_{0,33}\text{Si}_{0,67}$ на стадиях отжига 4–9, при температурах отжига выше 520 К. Температурные зависимости на рис. 3, 4 в интервале 100–900 К разделены на две части: 100–400 и 400–900 К для более наглядного представления результатов. Эти зависимости получены при охлаждении образца после кратковременного отжига при соответствующей максимальной температуре. Поскольку при последовательных отжигах возрастает объемная доля кристаллической фазы, эти зависимости отражают температурные зависимости свойств НК-пленок с разным содержанием НК-фазы. Аморфная пленка с заключенными в своем объеме нанокристаллами представляет собой среду с огромным количеством межфазных границ. Изменение сопротивления пленок с увеличением содержания НК-фазы связано с усилением рассеяния носителей заряда на межфазных

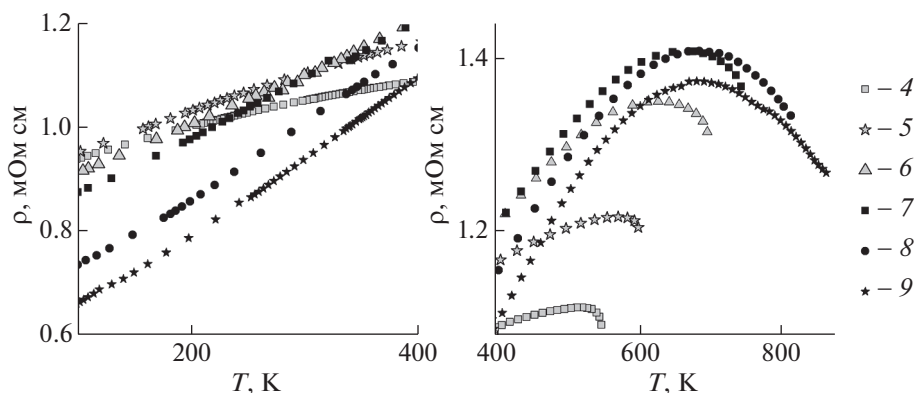


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления нанокристаллической пленки $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ толщиной 72 нм на разных стадиях отжига: 4 – до 550, 5 – до 600, 6 – до 700, 7 – до 750, 8 – до 815, 9 – до 860 К.

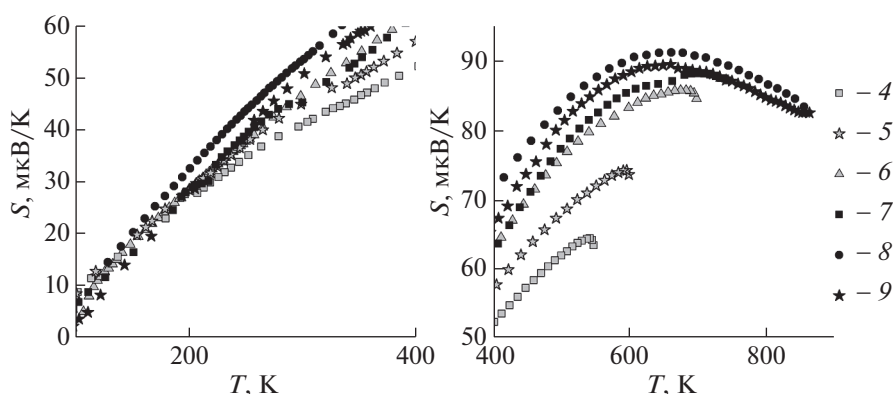


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс нанокристаллической пленки $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ толщиной 72 нм на разных стадиях отжига: 4 – до 550, 5 – до 600, 6 – до 700, 7 – до 750, 8 – до 815, 9 – до 860 К.

границах, уменьшением эффективного сечения аморфной матрицы и появлением нового механизма проводимости по кристаллической полупроводниковой фазе.

Межфазные границы могут представлять собой потенциальные барьеры для носителей заряда [13]. Носители с более высокой энергией имеют большую вероятность преодолеть потенциальный барьер и дать вклад в среднюю энергию потока носителей заряда. Время релаксации носителей заряда с разными энергиями будет различным, т.е. будет присутствовать селективное рассеяние. Селективность рассеяния приведет к росту термоэдс. При низких температурах значения термоэдс на разных стадиях отжига пленок практически одинаковы и близки к значениям аморфной фазы (рис. 4). Носители заряда при низких температурах обладают энергиями, значительно меньшими, чем высота барьеров. Поэтому вклад селективного рассеяния в термоэдс минимален. Величина термоэдс при низких температурах определяется вкладом, связанным с аморфной фазой, и вкладом, связанным с нали-

чием полупроводниковой кристаллической фазы CrSi_2 .

По мере увеличения содержания нанокристаллов CrSi_2 уменьшается объемная доля аморфной фазы. На ранних стадиях отжига это приводит к росту числа межфазных границ за счет увеличения числа кристаллитов в объеме пленки. На поздних стадиях отжига число кристаллитов в объеме пленки достаточно велико, а минимальный и максимальный размер кристаллитов ограничены процессами зародышеобразования и диффузией компонентов. Поэтому на поздних стадиях отжига происходит медленное объединение кристаллитов в основном за счет увеличения их числа. Это приводит к образованию перколяционного кластера НК-фазы и уменьшению сопротивления пленки. При этом механизм проводимости определяется свойствами кристаллического соединения CrSi_2 , что приводит к изменению наклона температурных зависимостей электросопротивления на стадиях отжига 6, 7 (рис. 4). Термоэдс достигает максимального

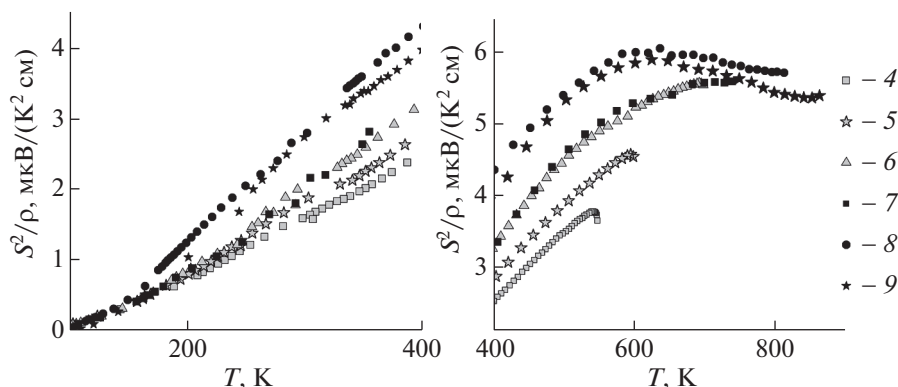


Рис. 5. Температурная зависимость фактора мощности нанокристаллической пленки $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ толщиной 72 нм на разных стадиях отжига: 4 – до 550, 5 – до 600, 6 – до 700, 7 – до 750, 8 – до 815, 9 – до 860 К.

значения на стадии 8, когда вклад, связанный с рассеянием на межфазных границах, и термоэдс кристаллического CrSi_2 оптимально комбинируются в соответствии с кондактансами аморфной и кристаллической фаз. Дальнейший отжиг (стадия 9) приводит к уменьшению вклада селективного рассеяния в термоэдс. Это в свою очередь ведет к уменьшению фактора мощности пленки на поздних стадиях отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс нанокристаллических пленок $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ определяются объемной долей нанокристаллической фазы. Наличие границ раздела между аморфной и кристаллической фазами приводит к образованию потенциальных барьеров, создающих центры селективного рассеяния носителей заряда. Селективное рассеяние дает существенный вклад в увеличение значений термоэдс. Величина термоэдс пленок $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ при низких температурах практически не зависит от объемной доли нанокристаллической фазы, поскольку эффект селективного рассеяния мал из-за малости энергии носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1452.2019.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960.
2. Poudel B., Hao Q., Ma Y. et al. // *Science*. 2008. V. 320. P. 634. <https://doi.org/10.1126/science.1156446>
3. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
4. Kanatzidis M.G. // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 648. <https://doi.org/10.1021/cm902195j>
5. Шабалдин А.А., Константинов П.П., Курдюков Д.А. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2019. Т. 53. С. 751. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47721.30>
6. Moyzhes B., Nemchinsky V. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 73. P. 1895. <https://doi.org/10.1063/1.122318>
7. Burkov A.T., Heinrich A., Konstantinov P.P. et al. // *Meas. Sci. Technol.* 2001. V. 12. P. 264. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/304>
8. Burkov A.T., Fedotov A.I., Novikov S.V. // *Thermoelectrics for Power Generation – A Look at Trends in the Technology*. Rijeka: InTech, 2016. P. 351. <https://doi.org/10.5772/66290>
9. Kakefuda Y., Yubuta K., Shishido T. et al. // *APL Mater.* 2017. V. 5. P. 126103. <https://doi.org/10.1063/1.5005869>
10. Faber T.E., Ziman J.M. // *Philos. Mag.* 1965. V. 11. P. 153. <https://doi.org/10.1080/14786436508211931>
11. North D.M., Enderby J.E., Egelstaff P.A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1968. V. 1. P. 784. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/1/3/329>
12. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. // *J. Electron. Mater.* 2014. V. 43. P. 2420. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3388-7>
13. Burkov A.T., Novikov S.V., Khovaylo V.V., Schumann J. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 691. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.117>
14. Новиков С.В., Кузнецова В.С., Бурков А.Т., Шуманн И. // *Физика и техника полупроводников*. 2020. Т. 54. С. 355. <https://doi.org/10.21883/FTP.2020.04.49139.9337>