

Зависимость кинетики кристаллизации тонких пленок $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ от толщины

© С.В. Новиков¹, В.С. Кузнецова¹, А.Т. Бурков¹, И. Шуманн²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Лейбниц Институт физики твердого тела и материаловедения, 01069 Дрезден, Германия

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

Поступила в Редакцию 18 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2019 г.

Принята к публикации 25 декабря 2019 г.

Исследуются термоэлектрические свойства и кинетика кристаллизации тонких пленок $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ с толщинами 11, 14, 21, 31, 56, 74 и 115 нм. Пленки получены магнетронным распылением на холодную подложку и в исходном состоянии имеют аморфную структуру. В процессе термического отжига происходит преобразование аморфной смеси в двухфазный нанокристаллический композит, состоящий из дисилицида хрома и кремния. *In situ* измерения термоэлектрических свойств пленок в ходе отжига показали, что температура начала кристаллизации уменьшается, а скорость кристаллизации растет с уменьшением толщины пленок. Термоэдс нанокристаллических пленок уменьшается с ростом толщины пленок, а термоэлектрический фактор мощности достигает максимального значения в пленках толщиной 31 нм.

Ключевые слова: термоэлектричество, силициды, нанокристаллизация, тонкие пленки, фактор мощности.

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49139.9337

1. Введение

Изучение термоэлектрических свойств тонких пленок приобрело в последнее время особую актуальность в связи с возможностью их использования для создания миниатюрных тонкопленочных термоэлектрических генераторов. Такие устройства могут быть альтернативой обычным батарейкам в беспроводных устройствах, в частности в устройствах носимой электроники. Главным преимуществом термоэлектрических преобразователей является их способность работать в течение многих лет без обслуживания и замены. Кроме того, термоэлектрические генераторы способны работать в тяжелых условиях, например, в условиях повышенных вибрационных нагрузок, при высоких или экстремально низких температурах.

Коэффициент полезного действия термоэлектрического генератора определяется параметром термоэлектрической эффективности материалов ветвей термоэлементов $Z = S^2/\rho\kappa$, здесь S — коэффициент термоэдс, ρ — удельное электросопротивление, κ — удельная теплопроводность [1]. Одним из современных методов увеличения параметра Z является приготовление термоэлектрического материала в виде нанокристаллического (НК) композита. Это, как правило, приводит к заметному уменьшению решеточной теплопроводности за счет рассеяния фононов на границах кристаллитов. Недавно мы показали, что в нанокристаллических пленках силицидов хрома и марганца, полученных путем кристаллизации из аморфного состояния, повышается термоэлектрический фактор мощности $PF = S^2/\rho$ [2,3]. Это повышение связано с ростом термоэдс в сильно

легированных полупроводниках за счет селективного рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллов. Таким образом в нанокристаллических материалах возможно существенное увеличение параметра термоэлектрической эффективности Z за счет улучшения электронных характеристик (фактор мощности) при одновременном уменьшении решеточной теплопроводности. Это делает особенно актуальным изучение свойств нанокристаллических композитов в зависимости от условий их формирования.

В данной работе мы изучаем кинетику кристаллизации и термоэлектрические свойства тонких пленок силицидов хрома в зависимости от их толщины.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки состава $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ были получены методом магнетронного распыления композитной мишени на холодную кремниевую подложку Si/SiO₂. Слой оксида кремния толщиной ~ 1 мкм, созданный на поверхности подложки путем термического окисления, необходим для электрической изоляции пленки от кремниевой подложки. Осаждение происходило при рабочем давлении аргона $4 \cdot 10^{-3}$ мбар. Скорость осаждения находилась в диапазоне 20–60 нм/мин. Толщина пленок контролировалась кварцевым резонатором. Были получены пленки толщиной 11, 14, 21, 31, 56, 74 и 115 нм.

Осажденные пленки имеют аморфную структуру. Кристаллизация пленок проводилась путем термического отжига в атмосфере чистого гелия с *in situ* измерением электрического сопротивления и термоэдс. Отжиг и

измерения свойств пленок проводились при нагреве с постоянной скоростью 5 К/мин. Установка для измерения термоэлектрических свойств тонких пленок описана в [4].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости термоэдс и электрического сопротивления, полученные в ходе термического отжига пленки $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ толщиной 31 нм. В ходе термического отжига пленка претерпевает несколько трансформаций. Первоначальная аморфная структура стабильна до температуры ~ 400 К (T_1). При этой температуре происходит изменение наклона зависимостей термоэдс и электрического сопротивления от температуры. При этом, согласно данным рентгеноструктурного анализа, пленка остается аморфной [3]. Это указывает на то, что аномалии в температурных зависимостях термоэдс и электрического сопротивления связаны с изменением ближнего порядка в аморфной структуре. Температура T_1 , определенная по изменению наклона температурных зависимостей термоэдс и электросопротивления, не зависит от толщины пленок. Ранее было показано, что температура T_1 зависит от состава пленок [5].

Резкий рост удельного сопротивления и термоэдс при температуре ~ 580 К (T_2) (рис. 1), а также структурные данные указывают на начало кристаллизации пленок с образованием нанокристаллического (НК) CrSi_2 внутри остаточной аморфной матрицы [5]. Дальнейший отжиг приводит к увеличению количества нанокристаллов и уменьшению объемной доли аморфной фазы. Температура начала кристаллизации (T_{on}) зависит от толщины пленок (рис. 2). T_{on} приблизительно линейно растет с толщиной пленок до толщин ~ 40 нм и не зависит от толщины для более толстых пленок. Учитывая то, что

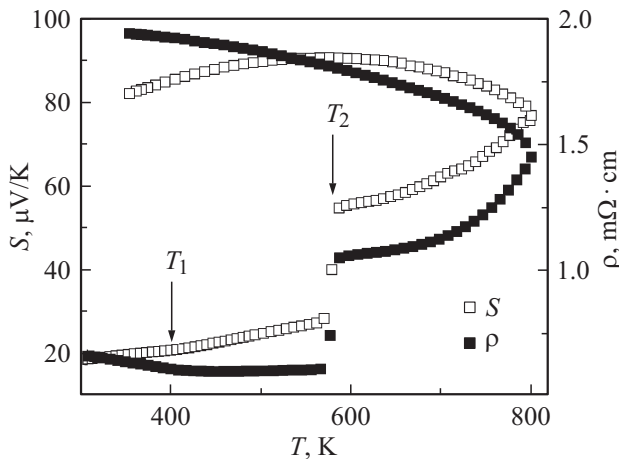


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс (S) и удельного сопротивления (ρ) пленки $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ толщиной 31 нм.

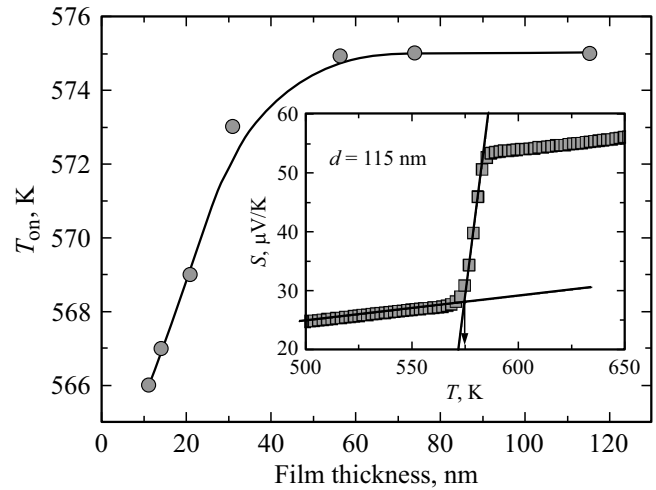


Рис. 2. Зависимость температуры начала кристаллизации T_{on} от толщины пленки $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$. На вставке показана схема определения T_{on} по температурной зависимости термоэдс.

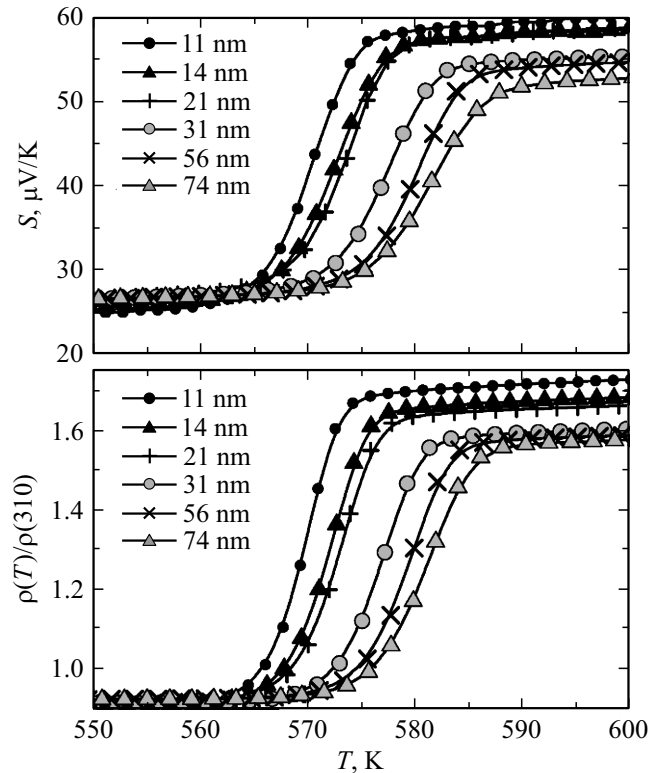


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс и нормированного электрического сопротивления в окрестности температуры кристаллизации для пленок $\text{Cr}_{0.26}\text{Si}_{0.74}$ разной толщины.

средний размер кристаллитов в нанокристаллических пленках силицидов находится в диапазоне 20–40 нм [6–8], можно сделать вывод, что зависимость T_{on} от толщины в тонких пленках связана с ограничением размера критического зародыша толщиной пленки. В толстых пленках критический размер зародышей для начала кри-

сталлизации определяется процессами диффузии компонент [9].

Таким образом, с точки зрения кинетики кристаллизации и микроструктуры НК фазы пленки можно разделить на две группы: пленки с толщиной $\lesssim 30$ нм можно рассматривать как двумерные композиты, в которых размер кристаллических зерен примерно равен толщине пленки; пленки с большей толщиной являются трехмерными композитами. Это разделение подтверждается и характером изменения свойств пленок в процессе кристаллизации в зависимости от их толщины. На рис. 3 показаны температурные зависимости термоэдс и нормированного электрического сопротивления в окрестности температуры кристаллизации для пленок разной толщины. Видно, что рост термоэдс и электрического сопротивления при кристаллизации в тонких пленках ($d < 30$ нм) заметно больше, чем в более толстых пленках.

Рост электрического сопротивления и термоэдс пленок при кристаллизации с увеличением содержания НК фазы связан с двумя факторами: 1) увеличением объемной доли кристаллического $CrSi_2$, который является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 0.4 эВ [10]; 2) рассеянием носителей заряда на границах раздела остаточной аморфной матрицы и НК $CrSi_2$ [3,5]. Более сильный рост S и ρ в тонких пленках указывает на то, что относительный вклад рассеяния носителей заряда на границах НК в полную вероятность рассеяния в тонких пленках больше, чем в толстых. Это согласуется с двумерным характером микроструктуры тонких пленок.

4. Заключение

В работе были исследованы термоэлектрические свойства тонких пленок $Cr_{0.26}Si_{0.74}$ с толщиной от 11 до 115 нм в аморфном и нанокристаллическом состояниях. Свойства пленок в аморфном состоянии практически не зависят от их толщины. Отжиг пленок при температуре > 580 К приводит к кристаллизации $CrSi_2$ и образованию нанокристаллического композита, состоящего из НК $CrSi_2$ в остаточной аморфной матрице. Температура начала кристаллизации и свойства НК композита зависят от толщины пленок. Температура начала кристаллизации увеличивается, а термоэдс и электрическое сопротивление НК фазы уменьшаются с увеличением толщины пленок до ~ 30 нм. При дальнейшем увеличении толщины свойства пленок меняются мало. Более высокие значения термоэдс и электросопротивления пленок меньшей толщины связаны с увеличением вклада рассеяния носителей заряда на границах НК фазы в тонких пленках.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников* (М.; Л., Изд-во АН СССР, 1957).
- [2] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Alloys Comp.*, **557**, 239 (2013).
- [3] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Khovaylo, J. Schumann. *J. Alloys Comp.*, **691**, 89 (2017).
- [4] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 264 (2001).
- [5] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Electron. Mater.*, **43** (6), 2420 (2014).
- [6] C. Gladun, A. Heinrich, J. Schumann, W. Pitschke, H. Vinzelberg. *Int. J. Electron.*, **77**, 301 (1994).
- [7] A.T. Burkov, A. Heinrich, C. Gladun, W. Pitschke, J. Schumann. *Phys. Rev. B*, **58** (15), 9644 (1998).
- [8] A.T. Burkov, H. Vinzelberg, J. Schumann, T. Nakama, K. Yagasaki. *J. Appl. Phys.*, **95** (12), 7904 (2004).
- [9] H. Nitsche, F. Sommer, E.J. Mittemeijer. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **37** (3), 621 (2006).
- [10] A.T. Burkov. *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1800105 (2018).

Редактор Г.А. Оганесян

Thermoelectric properties of $Cr_{0.26}Si_{0.74}$ thin films with different thickness

S.V. Novikov¹, V.S. Kuznetsova¹, A.T. Burkov¹, J. Schumann²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
² Leibniz Institute for Solid State
and Materials Research,
01069 Dresden, Germany

Abstract In this work we study thermoelectric properties of $Cr_{0.26}Si_{0.74}$ thin films with thickness of 11, 14, 21, 31, 56, 74, 115 nm. The films were produced by magnetron sputtering onto unheated substrate. The films had amorphous structure. Thermoelectric properties of samples were studied during thermal annealing in pure helium atmosphere. Changing of thermoelectric properties during annealing indicated changing in structure. It was found that kinetic of crystallization depends on the thickness of the films. The thermopower of nanocrystalline films decreases with increasing film thickness, and the power factor reaches its maximum value in films with a thickness of 31 nm.