

Структура и термоэлектрические свойства пленочных композитов на основе CoSi

© В.С. Кузнецова¹, С.В. Новиков¹, Ч.К. Ниченаметла², И. Кальво², М. Вагнер-Ритц²

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

² Институт Фраунгофера фотоники микросистем — Центр технологий наноэлектроники, Германия, Дрезден, Кёнигсбрукер, 178

E-mail: v.kuznetsova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Изучаются свойства тонких пленок Co–Si, полученных методом термического спекания слоев Co и Si. Слои Co и Si были получены методом химического осаждения паров. Для образования силицида кобальта полученная двухслойная структура отжигалась при температуре 760 К в течение 12 ч. Термоэлектрические свойства пленочных структуры были исследованы в интервале температур 300–800 К. Температурные зависимости термоэдс (thermopower) и удельного сопротивления, а также структурные данные указывают на образование многослойной структуры, содержащей слой с избытком кремния и кобальта.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47729.38

1. Введение

Термоэлектрический метод прямого преобразования тепловой энергии в электрическую находит все большее применение в различных областях промышленности и новых технологиях. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) обладают рядом преимуществ по сравнению с другими источниками энергии: длительный срок службы без обслуживания; автономность, бесшумность в работе; масштабируемость, возможность преобразования низкопотенциального тепла.

Важной перспективной областью применения миниатюрных термоэлектрических преобразователей является технология беспроводных устройств, где эти преобразователи могут быть использованы в качестве автономных источников питания, датчиков температуры, теплового потока. Подобные приборы сейчас активно внедряются во все области деятельности человека. Типичная потребляемая мощность беспроводных устройств составляет от десятков мкВт до единиц Вт, это делает возможным применение ТЭГ в таких устройствах и позволяет им успешно конкурировать с обычными источниками питания. Преимуществом ТЭГ над другими источниками питания, такими как батарейки, является способность работать в тяжелых условиях — в токсичных средах, пониженных и повышенных температурах, они не нуждаются в постоянном обслуживании и замене. Успех интеграции миниатюрных ТЭГ с беспроводными устройствами критически зависит от свойств термоэлектрических материалов. Наряду с термоэлектрической эффективностью важнейшим требованием к таким материалам является их совместимость с микроэлектронной технологией на основе кремния. Это необходимо для того, чтобы создавать ТЭГ в едином технологическом цикле с компонентами микроэлектроники на кремниевых подложках. Силициды

металлов благодаря их совместимости с микроэлектронной технологией представляют собой перспективный материал для разработки интегрированных термоэлектрических генераторов непосредственно на чипе беспроводного устройства. Для решения этой задачи необходимо исследовать термоэлектрические свойства термоэлектрических силицидов, приготовленных на кремниевых подложках методами, совместимыми с современной микроэлектронной технологией. В данной работе мы изучаем формирование и термоэлектрические свойства пленок системы Co–Si, полученных в ходе химической реакции осажденных слоев Si и Co при термическом отжиге.

Система Co–Si представляет удобную платформу для отработки технологии создания интегрированных термоэлектрических преобразователей. Моносилицид кобальта (CoSi) является сравнительно эффективным термоэлектрическим материалом с полуметаллической зонной структурой [1,2]. Недавно было показано, что этот материал принадлежит к семейству топологически нетривиальных материалов, электронная структура этого соединения характеризуется наличием вблизи уровня Ферми точек Дирака с большим вырождением и топологическим зарядом [3]. Кроме того в системе Co–Si образуются металлические соединения Co₂Si и CoSi₂, которые могут быть использованы для создания контактных слоев и электрических соединений.

Термоэлектрический преобразователь характеризуется безразмерной величиной термоэлектрической эффективности ZT , где T — температура, а Z — термоэлектрическая мощность, определяемая как $Z = S^2/\rho\kappa$, S — термоэдс, ρ — удельное сопротивление, κ — теплопроводность. Максимальное значение ZT для CoSi составляет ~ 0.2 при 600 К [4,5].

В данной работе изучаются формирование и термоэлектрические свойства пленок Co–Si, полученных в

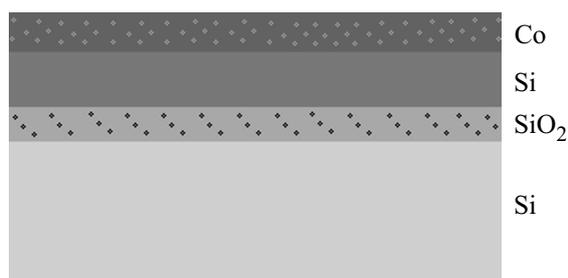


Рис. 1. Начальная структура образцов перед термическим отжигом.

ходе химической реакции осажденных слоев Si и Co при термическом отжиге.

2. Методика эксперимента

Слои аморфного кремния (*a*-Si) как нелегированного, так и легированного *in situ* фосфором или бором, толщиной 170–190 нм, выращивались методом химического парофазного осаждения под низким давлением (LPCVD) на подложку Si/SiO₂.

Перед нанесением металла поверхность кремниевой пленки очищалась от окисла. Слой SiO₂ стравливался и, как показал последующий анализ состава, содержание кислорода было незначительным (< 2.5 ат%). Слой

металлического кобальта толщиной 60–80 нм наносился методом химического осаждения металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) в проточном реакторе в течение 60 мин после удаления оксида. Температура подложки составляла 200°C. Полученная структура представлена на рис. 1.

Формирование силицида было инициировано термическим отжигом при повышенных температурах и контролировалось измерением электрического удельного сопротивления и коэффициента Зеебека. Термический отжиг структуры приводит к химическому взаимодействию слоев Co и Si, согласно фазовой диаграмме [6] возможно образование слоев CoSi, Co₂Si, CoSi₂.

Измерения термоэлектрических характеристик проводились на специальной установке, позволяющей измерять термоэдс и электрическое удельное сопротивление образцов при одновременной термической обработке [7]. 4-контактная схема была использована при измерении удельного сопротивления, а дифференциальный метод — для измерения термоэдс.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В ходе работы были измерены удельное сопротивление и термоэдс трех типов образцов: нелегированные образцы CoSi, легированные фосфором, CoSi:P, и легированные бором, CoSi:B. Измеренные электрическое

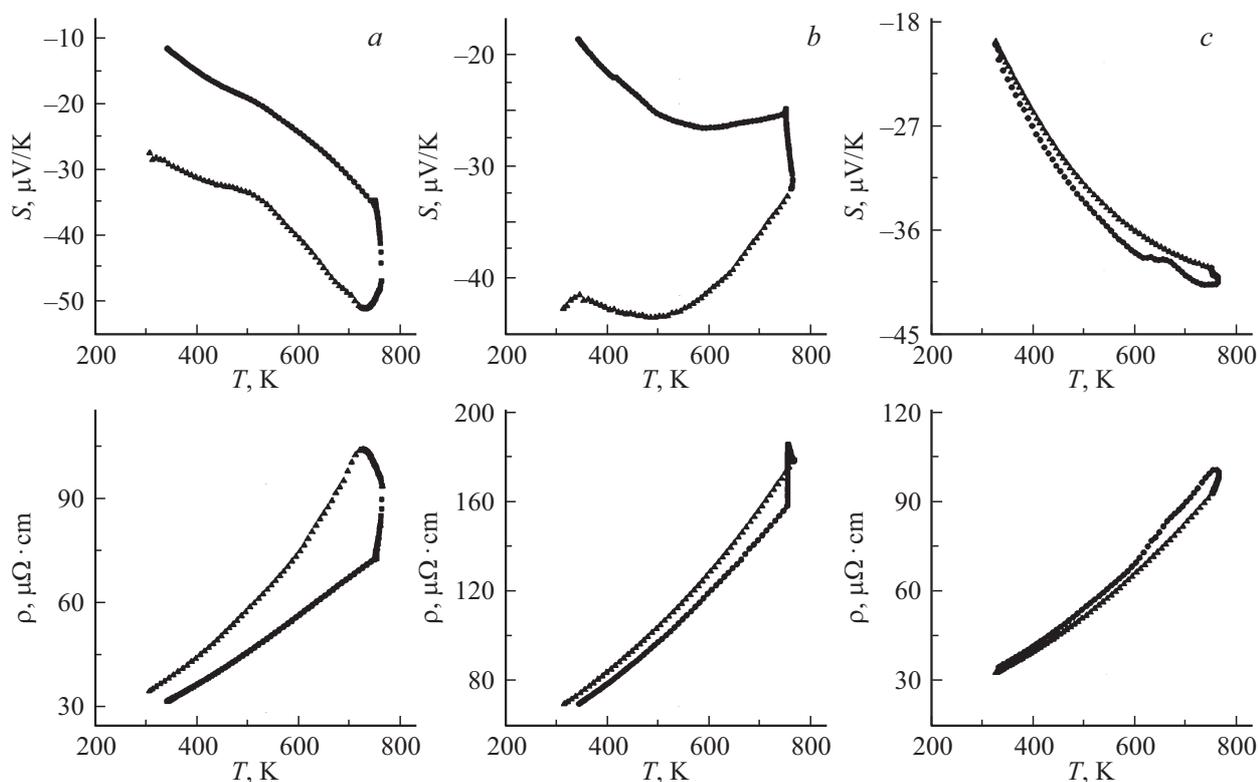


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления для пленки CoSi (a), пленок, легированных фосфором (b) и бором (c). Показаны нагрев, отжиг и охлаждение.

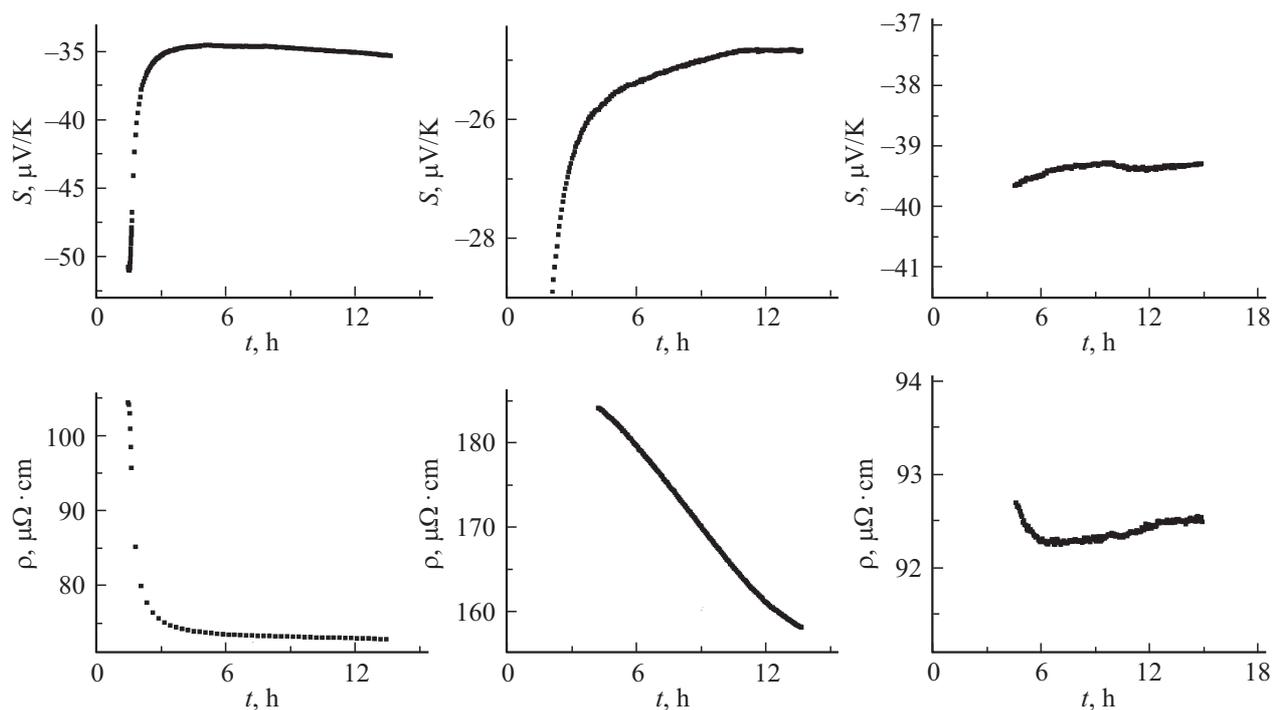


Рис. 3. Временные зависимости термоэдса и удельного сопротивления при термическом отжиге при температуре 760 К для пленки CoSi и пленок, легированных фосфором (b) и бором (c).

удельное сопротивление и термоэдс исходных структур почти не зависят от уровня легирования слоя *a*-Si. Это связано с тем, что электроды размещались на верхнем металлическом слое. Однако температурные зависимости термоэдса и удельного сопротивления отожженных пленок сильно зависят от уровня легирования. Наибольшее значение термоэдса имеют образцы CoSi : P при температуре 500 К, наименьшее значение — CoSi : B при комнатной температуре (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости термоэдса и электрического удельного сопротивления от времени при изотермическом отжиге при 760 К в течение 12 ч нелегированных образцов и образцов, легированных фосфором и бором. Продолжающиеся изменения термоэлектрических свойств в конце отжига свидетельствуют о незаконченных изменениях структуры и необходимости дальнейшего отжига или повышения температуры для завершения химических реакций.

На рис. 2 представлены зависимости термоэдса и электрического удельного сопротивления от температуры нелегированных образцов и образцов, легированных фосфором и бором. Видно, что кривые нагрева и охлаждения не совпадают, следовательно, в ходе термической обработки происходит химическая реакция между слоями Co и Si и образуются силициды кобальта. По значениям и характеру зависимости полученной кривой можно сказать, что в ходе химической реакции образуется не только слой моносилицида кобальта, а некоторая многослойная структура, так как эта зависимость сильно отличается от характерной для CoSi [4].

На рис. 4 показаны температурные зависимости термоэдса и электрического удельного сопротивления для полученных многослойных структур и данные из [1] для поликристаллического объемного образца CoSi. Различия свойств объясняются данными, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (рис. 5), указывающими на присутствие слоя с избытком кремния для *a*-Si : B и слоя с избытком кобальта для *a*-Si : P, а также слоя остаточного кремния в обоих случаях. В случае структуры без легирования Si можно ожидать формирование слоя CoSi₂ под слоем CoSi из-за остаточного кремния. Присутствие слоев с низким удельным сопротивлением Co и CoSi₂ приводит к резкому падению термоэдса и удельного сопротивления по сравнению с CoSi из-за шунтирования во всех трех случаях.

В простейшем приближении полученные пленочные образцы можно представить в виде двухслойной структуры. Первый слой — CoSi, второй — слой неизвестного состава, каждый из слоев обладает своим сопротивлением. Таким образом, полученную структуру можно представить в виде двух параллельных резисторов. Электрическое удельное сопротивление неизвестного слоя ρ_x можно рассчитать по формуле

$$\rho(h_{\text{CoSi}}/h_x) = [\rho_{\text{CoSi}}\rho_x(h_{\text{CoSi}}/h_x + 1)] / [(h_{\text{CoSi}}/h_x)\rho_x + \rho_{\text{CoSi}}], \quad (1)$$

где h_{CoSi} и h_x — толщины слоев моносилицида кобальта и неизвестного слоя соответственно, ρ_x — удельное со-

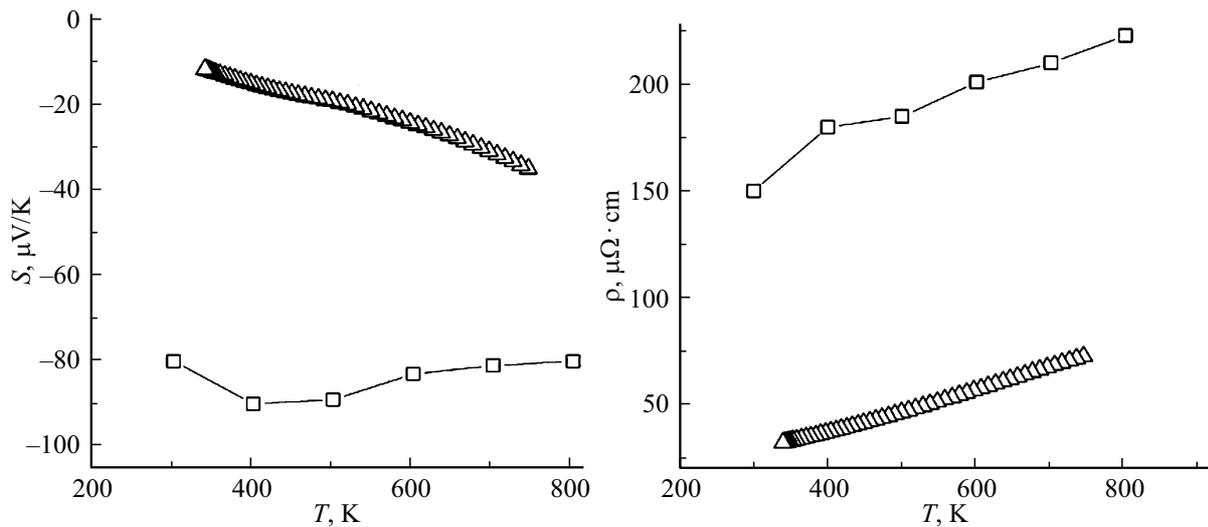


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления: 1 — CoSi полученная пленка, 2 — литературные данные [1].

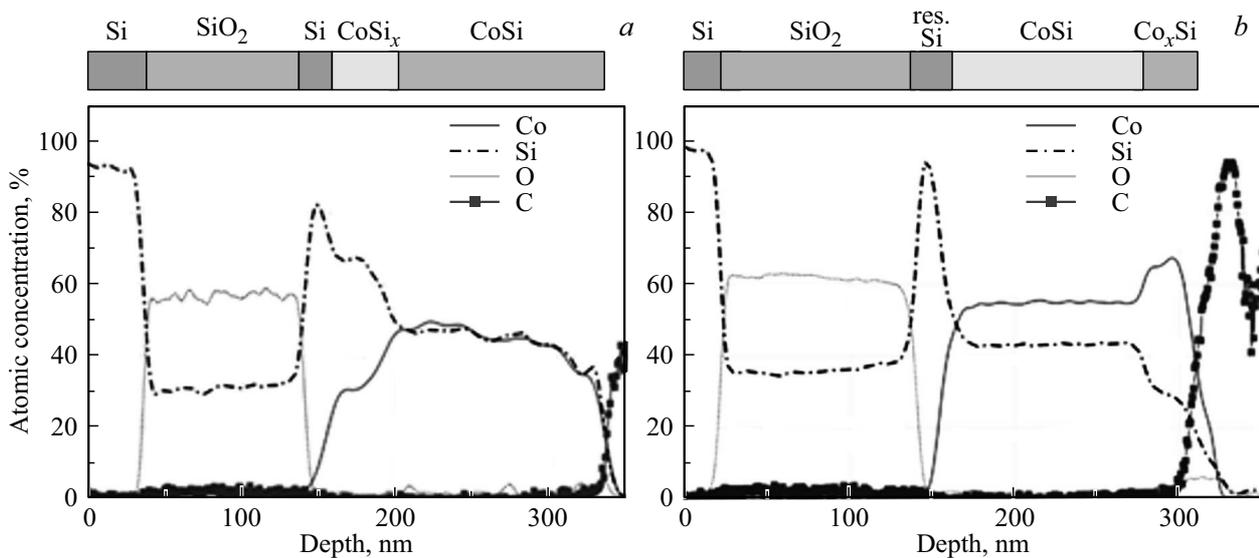


Рис. 5. EDX образцов CoSi, легированных В (а) и Р (b) с распределением атомов Co и Si.

противление неизвестного слоя, ρ — суммарное удельное сопротивление слоев. Используя структурные данные EDX (рис. 5), можно определить соотношение толщины слоя моносилцида кобальта и неизвестного слоя h_{CoSi}/h_x .

Для пленок, выращенных на *a*-Si, легированных бором, в результате расчетов значение удельного сопротивления неизвестного слоя получилось равным: $\rho_x = 7.97 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$. Для пленок, выращенных на *a*-Si, легированных фосфором, в результате расчетов значение удельного сопротивления неизвестного слоя получилось равным $\rho_x = 32.07 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.

Каждый слой можно представить в виде источников напряжения, при этом эдс источника — это термоэдс слоя, а внутреннее сопротивление — это сопротивление

слоя. Таким образом, для термоэдс можно написать формулу

$$S = \frac{S_x R_{CoSi} + S_{CoSi} R_x}{R_{CoSi} + R_x}, \quad (2)$$

а термоэдс неизвестного слоя можно рассчитать согласно

$$S_x = [S(\rho_{CoSi} h_x + \rho_x h_{CoSi}) - S_{CoSi} \rho_x h_{CoSi}] / (\rho_{CoSi} h_x), \quad (3)$$

где R_x и R_{CoSi} — это сопротивления неизвестного слоя и слоя CoSi соответственно, S_{CoSi} , S_x , S — термоэдс моносилцида кобальта, неизвестного слоя и суммарное (измеренное) значение соответственно.

Для пленок, выращенных на *a*-Si, легированных бором, в результате расчетов значение термоэдс неизвестного слоя получилось равным: $S_x = -17.9 \text{ мкВ/К}$. Для

Значения электрического удельного сопротивления и термоэдс соединений на основе Co–Si при комнатной температуре [8–10]

Соединение	ρ , мкОм·см	S_x , мкВ/К
Co	5.3	–20
Co ₂ Si	66.2	–8
CoSi	139	–72
CoSi ₂	13	+0.5

пленок, выращенных на *a*-Si, легированных фосфором, $S_x = -15.8$ мкВ/К.

Согласно EDX (рис. 5), в образцах, легированных бором, образуется дополнительный слой CoSi₂, а в образцах, легированных фосфором, — Co₂Si. Некоторое несоответствие полученных нами оценок (см. таблицу) и данных EDX (рис. 5) можно объяснить неточностью определения толщин.

4. Заключение

Были получены пленочные структуры Co–Si путем изотермического спекания слоев Co и Si. Проведенного отжига при высоких температурах недостаточно для формирования одиночного слоя моносилцида кобальта. В ходе отжига наряду с CoSi образуются дополнительные соединения с избытком кремния или кобальта в зависимости от легирования кремниевой подложки.

Список литературы

- [1] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, N. Y., 1991) p. 321.
- [2] S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki. *Phys. Rev.*, **134**, A774 (1964).
- [3] D.A. Pshenay-Severin, Y.V. Ivanov, A.A. Burkov, A.T. Burkov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **30**, 135501 (2018).
- [4] M. Fedorov, V. Zaitsev. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (CRC Press, Boca Raton, London–N. Y., 2006) p. 31.
- [5] G. Alekseeva, V. Zaitsev, A. Petrov, V. Tarasov, M.I. Fedorov. *Fiz. Tv. Tela*, **23** (10), 2888 (1981).
- [6] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd edn. (ASM, Materials Park, OH, 1990) v. 2, p. 1235.
- [7] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 264 (2001).
- [8] Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды* (М., 1979).
- [9] M.V. Vedernikov. *Adv. Phys.*, **18** (74), 337 (1969).
- [10] J.R. Davis. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys* (ASM International, 2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Structure and thermoelectric properties of Co silicides-based film composites

V.S. Kuznetsova¹, S.V. Novikov¹, C.K. Nichenametta², J. Calvo², M. Wagner-Reetz²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems —
Center of Nanoelectronic Technologies,
Königsbrücker Str. 178, Dresden, Germany

Abstract Properties of Co–Si thin films produced by thermal treatment of Co and Si layers are studied in this article. Co/Si layers were produced by chemical vapor deposition. The two-layer structure was annealed at elevated temperatures for formation of cobalt silicide. Thermoelectric properties of the film structures were investigated in the temperature range 300–800 K. Temperature dependences of thermopower and resistivity as well as structural data indicate the formation a multilayer structure with Si-rich and Co-rich layers.

Публикация материалов Конференции завершена.