

06;11;12

О возможности создания термоэлектрических приемников излучения на основе многоэлементных структур пленок высшего силицида марганца

© Т.С. Камиллов, Д.К. Кабилов, И.С. Самиев, Х.Х. Хуснутдинова

Ташкентский государственный авиационный институт,
700047 Ташкент, Узбекистан
e-mail: tdai_kts@mail.ru

(Поступило в Редакцию 24 ноября 2004 г.)

Рассмотрена возможность создания термоэлектрических приемников излучения на основе многоэлементных структур из поликристаллических пленок высшего силицида марганца (ВСМ). Разработаны тестовые структуры с различными конфигурациями для изучения электрических и термоэлектрических характеристик поликристаллических пленок ВСМ. Геометрические размеры элементов тестовых структур выбраны в зависимости от размеров зерен поликристаллических пленок ВСМ. Тестовые структуры изготовлены планарной кремниевой технологией. В тестовых структурах измерены вольт-амперные характеристики, постоянная Холла, концентрация носителей заряда, подвижность. Исследованы коэффициент термоэдс (α) и электропроводность (σ) в интервале температур $T = 77-600$ К, где $\alpha > 250 \mu\text{V}/\text{K}$ и электропроводность $\sigma \sim 20 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Показано, что с уменьшением поперечного сечения элементов увеличивается коэффициент чувствительности и коэффициент термоэдс.

Введение

Тонкие и толстые пленки силицидов металлов переходной группы привлекают большой интерес в связи с их уникальными фото- и термоэлектрическими свойствами, высокотемпературной устойчивостью, а также совместимостью с кремниевой технологией. Как известно из литературы [1], высший силицид марганца (ВСМ) — $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ является одним из самых перспективных термоэлектрических материалов среди силицидов, так как объемные образцы ВСМ имеют термоэлектрическую эффективность $Z = 0.7 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ в интервале температур 300–1000 К. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по получению тонких и сверхтонких пленок ВСМ исследователями стран Германии, Китая и Японии [2–5]. Однако пленочные термоэлементы на основе высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ в мире еще не разработаны.

Возможность формирования сплошных поликристаллических пленок высшего силицида марганца (ВСМ) методом реактивной диффузии атомов паров марганца непосредственно с поверхностью подложки из кремния была показана нами в работе [6]. В работе [7] были исследованы особенности кристаллической структуры пленок ВСМ, выращенных на кремнии, где было установлено, что пленки, изготовленные при температурах подложки 1040–1070°C и отожженные затем при 350–800°C, состоят из кристалликов высшего силицида марганца с преимущественной ориентацией оси c перпендикулярно подложке. Далее в работе [8] была показана возможность создания неселективных приемников излучения на основе пленок ВСМ. Целью данной работы является разработка многоэлементных тестовых структур термоэлектрических приемников излучения на

основе пленок высшего силицида марганца и исследования их электрофизических свойств.

Методика эксперимента

Разработка пленочных термоэлементов и термобатарей осуществляется путем применения стандартной планарной технологии. В этой технологии в качестве основного защитного и разделяющего слоя активных элементов широко используются тонкие пленки диоксида кремния — SiO_2 . Ранее в работах [9,10] нами было показано, что в процессе силицидобразования поверхностный выращенный слой двуокиси кремния служит в качестве маски, препятствующей образованию силицида на поверхности кремниевой подложки. Это дало нам возможность разработать технологию получения тестовых структур на базе пленок высшего силицида марганца на поверхности кремния в виде термобатарей с различными конфигурациями. При этом геометрические размеры элементов тестовых структур были подобраны в зависимости от размерности зерен поликристаллических пленок ВСМ.

Для разработки технологии получения тестовых структур были подобраны специальные конструкции и разработаны эскизные варианты проекта фотомасок, в которых предусматривались детали каждого отдельного узла тестовых структур. Были разработаны три типа тестовых структур, модельный вид которых приведен на рис. 1. 1-й тип тестовых структур представляет собой сплошную пленку ВСМ на Si подложке, контакты из Ni или Al с четырех углов для измерения эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау и полосчатые контакты поперек образца для измерения термоэлектродвижущей силы

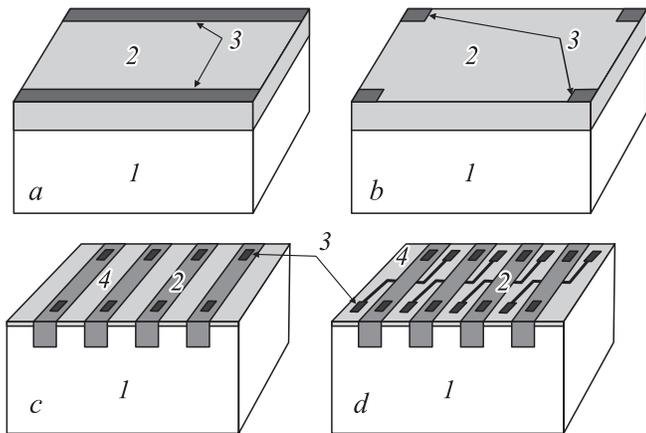


Рис. 1. Модельный вид тестовых структур: *a, b* — 1-й тип; *c* — 2-й тип; *d* — 3-й тип (*1* — Si подложка, *2* — ВСМ слой, *3* — омические контакты из Al, *4* — SiO₂ слой).

(термоэдс) и коэффициента чувствительности (рис. 1, *a* и *b*). 2-й тип представляет сплошные полосчатые пленки ВСМ, разделенные диэлектрическими слоями SiO₂, и контакты из Al для измерения электрофизических параметров (рис. 1, *c*). 3-й тип представляет тестовые структуры подобные 2-му типу, но с наличием дополнительных боковых контактов для изучения токопереноса в самих зернах отдельно (рис. 1, *d*).

Тестовые структуры 2-го и 3-го типов содержали несколько идентичных измеряемых элементов различной ширины (10, 20, 100, 200, 400, 800, 1000 μm) при постоянной длине 7000 μm и толщине 8–10 μm. Это позволяло нам в одних и тех же условиях произвести ряд измерений электрических параметров тестовых структур, что дало возможность получения усредненных данных измеренных величин и оценки разброса параметров элементов тестовых структур. Металлизация тестовых структур осуществлялась напылением в вакууме пленки Al или Ni толщиной 1.5 μm и последующем отжигом в вакууме при температурах 300–350 °C.

Для каждого чипа (кристалла) размером 9.5 × 9.5 mm были разработаны специальные корпуса из металлизированного стеклотекстолита, на которых фотолитографическим методом были получены контактные площадки с выводами. Крепление кристаллов к корпусам производилось с помощью специального клея. После посадки кристалла в корпус, соединение контактной площадки с выводами корпуса производилось алюминиевой проволокой с использованием ультразвуковой сварки. Одна из тестовых структур приведена на рис. 2.

Для тестовых структур 1-го типа были измерены коэффициент термоэдс, удельная электропроводность и коэффициент Холла методом Ван-дер-Пау. Измерения эдс Холла пленок ВСМ производились в постоянном магнитном поле напряженностью 0.1 Т для двух направлений тока.

Измерение продольной и поперечной термоэдс, возникающей в поликристаллических пленках ВСМ, проводилось согласно методике, описанной в [11]. Исследуемый образец при этом помещался на медный столик, а к металлическим контактам образца (рис. 1) прижимались медные зонды соответствующей контактной конфигурации с вмонтированными в них термопарами. На один из зондов был намотан электронагреватель, создающий температурный градиент, так как другой зонд имел такую же температуру, что и медный столик. При этом перепад температур между зондами не превышал Δ*T* = 5–10 К. Возникающая в пленке термоэдс измерялась микровольтметром Ц-300. Переход измерений от продольной термоэдс к поперечной и наоборот осуществлялся поворотом образца на 90° в горизонтальной плоскости, что позволяло тем самым выяснить наличие анизотропии коэффициента термоэдс (коэффициента Зеебека).

Для обнаружения анизотропной термоэдс на середине образца подавалось импульсное лазерное излучение с длинами волн λ = 1.06 и 10.6 μm, что создавало градиент температуры по толщине пленки. Диаметр пучка падающего излучения (*d*) был намного меньше межконтактного расстояния (*l*), т.е. *d* ≪ *l*. При этом измерялась термоэдс ε_α, возникающая на контактах, и ее зависимость от мощности падающего излучения *P*. Коэффициент преобразования (чувствительности) *S* при этом

$$S = \frac{\varepsilon_{\alpha}}{P}.$$

При этом наличие анизотропной термоэдс определялось поворотом образца на 90° в горизонтальной плоскости.

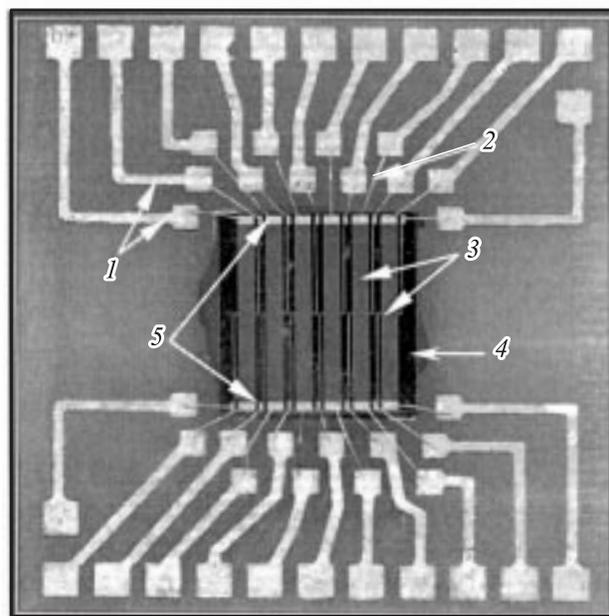


Рис. 2. Фотоснимок одной тестовой структуры: *1* — контакты из меди, *2* — соединительные провода из Al, *3* — силицидные полоски; *4* — Si подложка, *5* — омические контакты из Al.

Для исследования коэффициента чувствительности S и постоянной времени τ изготовленные тестовые структуры помещались в экранированный корпус и термоэдс, возникающая на контактах при ее облучении, подавалась на вход осциллографа. Измерение S и τ проводилось на длинах волн излучения $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ при длительностях импульса 40–200 ns, на $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ — при модуляции излучения с частотой 10^2 – 10^4 Hz и длительностях импульса 0.1–1.5 ms. Для учета вклада фотоэдс измерения проводились при одинаковых потоках излучения с различными длинами волн лазерных излучений.

Результаты и их обсуждение

Исследованные кинетические параметры для тестовых структур пленок ВСМ имели следующие значения при $T = 300$ К: удельная электропроводность $\sigma = 11$ – $25 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, коэффициент Холла $R_x = 0.058$ – $0.065 \text{C}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ (соответственно концентрация дырок $p \approx 10^{19}$ – 10^{20}cm^{-3}), подвижность носителей заряда $\mu_p = 0.6$ – $2 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, коэффициент термоэдс $\alpha = +250$ – $280 \mu\text{V}/\text{K}$. Кроме этого, температурная зависимость коэффициента термоэдс и удельной электропроводности были исследованы в интервале температур $T = 77$ – 600 К, результаты которых приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что коэффициент термоэдс пленок ВСМ имеет величины, превосходящие в 1.5–2 раза величины, достигнутые на объемных монокристаллических образцах ВСМ [1]. Это, возможно, связано с возникновением потенциальных барьеров на межзеренных границах поликристаллических пленок ВСМ.

В тестовых образцах 1-го типа с пленками ВСМ, выращенными со столбчатой структурой с углом отклонения по отношению к нормали подложки, возникает анизотропный термоэлектрический эффект [8]. Это подтверждено измерением продольной и поперечной термоэдс, где их разница имела значение порядка $\Delta\alpha = 50$ – $70 \mu\text{V}/\text{K}$. На таких образцах коэффициент чувствительности анизотропного эффекта $S = 0.5$ – $1 \text{mV}/\text{W}$ и постоянная времени $\tau \sim 10^{-6}$ s.

Но в образцах с пленками ВСМ, выращенных со столбчатой структурой, ориентированной одной из кристаллических осей (в нашем случае ось c) перпендикулярно поверхности Si подложки и не имеющей угла отклонения по отношению к нормали подложки, анизотропный эффект не наблюдался. Однако в таких образцах преобладал продольный термоэлектрический эффект: для регистрируемых термоэдс знак на постоянном токе и фаза на переменном токе меняются на противоположные при перемещении теплового зонда из области одного контакта к другому. В таких тестовых структурах падающее излучение находилось в приконтактных областях. Вольт-ваттная чувствительность (коэффициент чувствительности) имела значение $S = 0.1 \text{V}/\text{W}$ и постоянная времени $\tau \sim 10^{-6}$ s. Коэффициент чувствительности и постоянная времени пленок

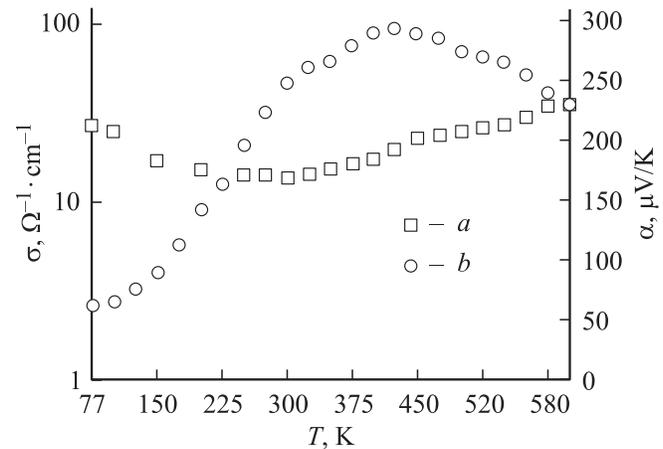


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (a) и коэффициента термоэдс (b) пленок ВСМ.

почти на один и три порядка соответственно превосходили достигнутые на объемных монокристаллических образцах ВСМ [12].

В трех типах структур были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) при смещениях от 10 mV до 10 V в режиме постоянного напряжения, а также в режиме переменного напряжения с частотой до 10 kHz. Полученные результаты показали, что во всех тестовых структурах ВАХ имели линейную зависимость. Такое поведение тока переноса в структурах свидетельствует о том, что полученные контакты носят омический характер.

В тестовых структурах 2-го и 3-го типов были измерены сопротивления каждого элемента тестовой структуры и сравнивались с их расчетными значениями в зависимости от их ширины. Сравнение показало, что при ширинах элементов меньше $100 \mu\text{m}$ экспериментальные значения резко отличаются от расчетных данных в сторону увеличения сопротивления элемента. Это, возможно, связано с уменьшением количества контактов межзеренных границ в перпендикулярном направлении (поперек) протекания тока, а межзеренные границы вдоль протекания тока, естественно, образуют дополнительные потенциальные барьеры, которые способствуют увеличению электрического сопротивления элементов.

В структурах 2-го и 3-го типов были исследованы термоэлектрические параметры элементов и было выявлено, что коэффициент термоэдс и коэффициент чувствительности с уменьшением ширины элементов тестовых структур (800, 600, 400 μm) возрастали. Это, по всей вероятности, связано с уменьшением поверхностного рассеивания тепла поперек элементов, имеющих малые размеры поперечного сечения. А при их последовательном соединении коэффициент термоэдс достигал значений более $500 \mu\text{V}/\text{K}$ и $S \sim 0.2$ – $0.3 \text{V}/\text{W}$.

Заключение

С применением планарной технологии на основе пленок ВСМ разработаны тестовые структуры, с элементами, имеющими различные геометрические размеры.

Исследования кинетических параметров тестовых структур показали, что, варьируя ширину элементов, можно достичь величины коэффициента термоэдс $\alpha \geq 500 \mu \text{ V/K}$ и коэффициента чувствительности $S \sim 0.2-0.3 \text{ V/W}$. На основе полученных результатов показана возможность изготовления термоэлектрических приемников излучения на основе многоэлементных структур пленок ВСМ.

Работа поддержана грантом Центра по науке и технологиям Республики Узбекистан (№ ГНТП-10-20).

Список литературы

- [1] *Zaitsev V.K.* CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. New York; London: CRC Press, 1995. P. 299–309.
- [2] *Mogilatenko A., Falke M., Teichert S., Schwendler S.* et al. // Microelec. Eng. 2002. Vol. 60. Issues 1–2. P. 247–254.
- [3] *Zhang Q., Takeguchi M., Tanaka M.* et al. // J. Crystal Growth. 2002. Vol. 237–239. P. 1956–1960.
- [4] *Yang J., Chen N.F., Liu Z.* et al. // J. Crys. Growth. 2001. Vol. 226. Issue 4. P. 517–520.
- [5] *Souno Y., Maeda Y., Tatsuoka H., Kuwabara H.* // J. Crys. Growth. 2001. Vol. 229. P. 527–531.
- [6] *Адашева С.И., Абдуллаев И., Вязьмина Е.Л.* и др. // Изв. РАН. Серия физ. 1993. Т. 57. № 2. С. 133–135.
- [7] *Клечковская В.В., Камилев Т.С., Адашева С.И.* и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 894–899.
- [8] *Камилев Т.С., Хусанов А.Ж., Бахадырханов М.* и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 22. С. 11–16.
- [9] *Камилев Т.С., Кабилов Д.К., Узоков А.А.* и др. // Докл. VIII Межгос. семинара. Термоэлектрики и их применение. СПб., 2002. С. 255–259.
- [10] *Kamilov T.S., Uzokov A.A., Kabilov D.K.* et al. // Proc. 22nd Intern. Conf. on Thermoelectrics. France, 2003. IEEE Catalog N 03TN8726. P. 388–390.
- [11] *Гудкин Т.С., Дашевский З.М., Сгибнев И.В.* // Завод. лаб. 1976. Т. 42. № 7. С. 820–821.
- [12] *Ордин С.В., Камилев Т.С., Кабилов Д.К.* и др. // Докл. VIII Межгос. семинара. Термоэлектрики и их применение. СПб., 2002. С. 249–254.