

03,13

Вклад селективного рассеяния в увеличение термоэдс нанокристаллических пленок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$

© С.В. Новиков¹, А.Т. Бурков^{1,2}

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

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2015 г.)

Приведены результаты экспериментального изучения термоэдс и электропроводности аморфных и нанокристаллических пленок системы $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0.65 < x < 0.89$) при температурах 300–800 К. Показано, что аморфные пленки быстро кристаллизуются при температурах выше 550 К. В ходе кристаллизации пленки переходят в нанокристаллическое состояние. Скорость кристаллизации быстро уменьшается с понижением температуры. Выполнено *in situ* измерение термоэдс и удельного сопротивления пленки CrSi_2 в ходе изотермического отжига при температуре 496 К. Показано, что при кристаллизации появляется дополнительный вклад в термоэдс, связанный с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллов.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ № 14-08-31177 мол_а, 16-38-60084 мол_а_дк и стипендии Президента РФ СП-1795.2015.1.

1. Введение

Нанокристаллическими (НК) принято считать поликристаллические материалы со средним размером зерен меньше 100 нм. С точки зрения электронного транспорта главной особенностью таких материалов является то, что длина свободного пробега носителей заряда соизмерима с размерами кристаллитов. Это означает, что рассеяние носителей заряда на границах нанокристаллов вносит существенный вклад в транспортные свойства. Особенности транспорта в таких системах обуславливают интерес к ним и дают надежду на обнаружение новых эффектов, не характерных для поликристаллических материалов [1].

В области термоэлектричества эффекты в НК-веществах могут привести к заметному увеличению эффективности. Предполагается, что рассеяние на нанонеоднородностях может приводить к существенному росту термоэдс и снижению теплопроводности. В настоящей работе для исследования влияния нанокристаллизации на термоэлектрические свойства материалов был выбран дисилицид хрома. Этот материал может быть приготовлен в НК-состоянии путем кристаллизации из аморфного состояния. Кроме того, силициды металлов, в частности дисилицид хрома, рассматриваются как перспективные термоэлектрические материалы. Они дешевы, технологичны и безвредны для человека.

2. Методика

Для получения образцов использован метод магнетронного распыления на холодную подложку Si/SiO_2 .

Полученные образцы, согласно данным рентгеновской и электронной дифракции, представляли собой аморфные тонкие пленки толщиной от 50 до 300 нм. Было получено несколько составов соединений $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.65, 0.67, 0.72, 0.76, 0.85, 0.87, 0.89$). Стехиометрическим является состав $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$. НК-образцы были получены путем термического отжига аморфных пленок. Формирование НК-состояния начинается с зарождения нанокристаллитов с размерами 10–20 нм в аморфной фазе [2]. В ходе отжига наблюдалось однородное зарождение нанокристаллитов во всем объеме пленки, с увеличением времени и/или температуры отжига число нанокристаллов растет, а их средний размер остается неизменным [3]. Применяя различные комбинации времени и температуры отжига, удается получать состояния вещества с различными соотношениями аморфной и НК-фаз. Измерение удельного сопротивления и термоэдс осуществлялось с помощью специальной установки [4], позволяющей *in situ* наблюдать за происходящими изменениями транспортных свойств образцов в процессе отжига. Поскольку транспортные свойства очень чувствительны к структурному состоянию проводников, подобные измерения позволяют в реальном времени отслеживать изменения структуры в образцах.

3. Результаты и обсуждение

Величины и температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс (рис. 1, 2, а) аморфных пленок не характерны для аморфных полупроводников. Они ближе к соответствующим зависимостям и значениям, наблюдаемым в аморфных металлах [5–7]. Термоэдс и

удельное сопротивление зависят также от содержания избыточного кремния в образцах (рис. 1). С увеличением содержания кремния удельное сопротивление растет, а при значительном избытке кремния ($x > 0.85$) начинается резкий рост. С ростом содержания кремния в образцах усиливается также и температурная зависимость электросопротивления.

Аморфное состояние пленок является квазистабильным, поэтому при достаточно высоких температурах происходит их кристаллизация. Как известно, кристаллизация аморфных веществ может происходить и при низких температурах, однако при понижении температуры время кристаллизации существенно возрастает. Ранее было показано, что аморфные пленки $Cr_{1-x}Si_x$ кристаллизуются за разумное время при температурах выше 400 К с образованием НК-композиата $CrSi_2 + Si$ (или Cr , в зависимости от исходного состава пленки) со средним размером кристаллических зерен порядка 10–20 нм [2,3,8]. При $T = 550$ К (рис. 2, а) кристаллизация происходит в течение нескольких секунд. При меньших температурах процессы протекают значительно медленнее (рис. 2, б).

Температура, при которой наблюдаются резкие скачки на температурных зависимостях удельного сопротивления и термоэдс (рис. 2, а), соответствует началу кристаллизации. Появление НК-фазы фиксируется данными рентгенодифракционного анализа [8]. Данные, полученные в ходе отжига аморфных пленок различного состава, указывают на то, что с ростом содержания кремния температура начала кристаллизации возрастает [9]. Рост

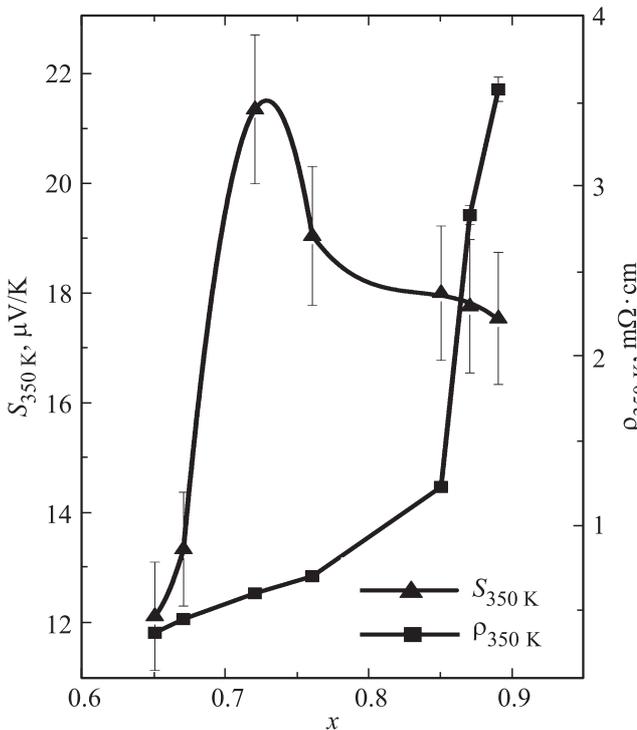


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления и коэффициента термоэдс от состава образцов при $T = 350$ К.

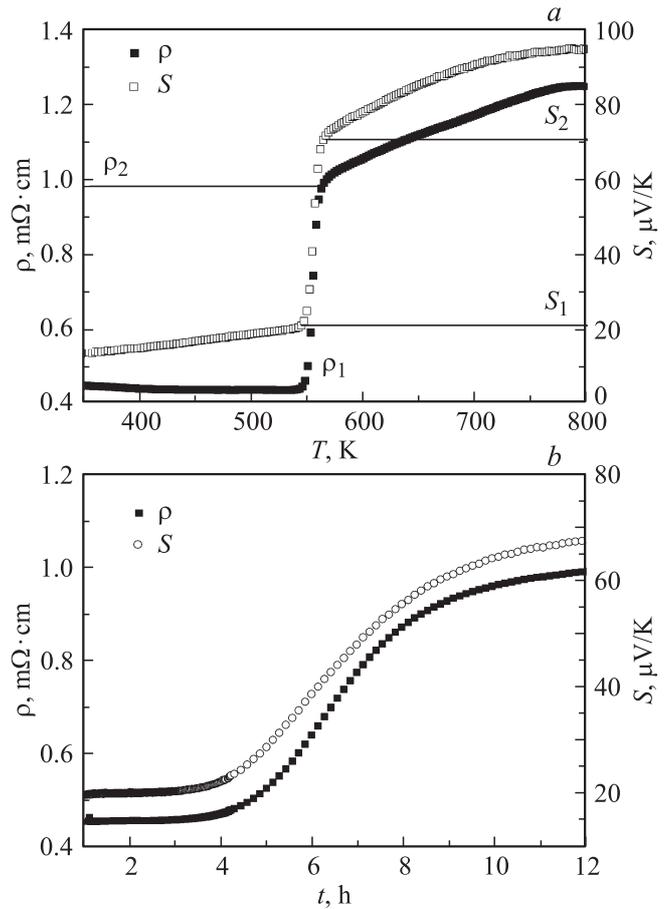


Рис. 2. а) Зависимость удельного сопротивления и коэффициента термоэдс от температуры. Скорость нагрева 10 К/мин. б) Изменение удельного сопротивления и термоэдс аморфной пленки $CrSi_2$ в ходе отжига при $T = 496$ К.

удельного сопротивления и термоэдс при кристаллизации (рис. 2, а) определяется двумя основными механизмами: 1) рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на границах нанокристаллов; 2) уменьшением объемной доли аморфной фазы и образованием параллельного канала проводимости по НК-фазе, объемная доля которой увеличивается в процессе кристаллизации.

При изотермическом отжиге в процессе кристаллизации происходит изменение соотношения объемных долей аморфной и НК-фаз. Зависимость термоэдс и удельного сопротивления от времени изотермического отжига в процессе кристаллизации (рис 2, б) можно рассматривать как зависимость этих параметров от объемной доли НК-фазы. На начальных стадиях отжига аморфные образцы содержат небольшое количество кристаллической фазы. Поэтому можно предположить, что на этой стадии основным механизмом изменения транспортных свойств является рассеяние носителей на границах нанокристаллов. В первом приближении электросопротивление и термоэдс на этой стадии отжига должны описываться правилами Матиссена [10] и Нордгейма–Гортера [11] соответственно. Согласно пра-

вину Матиссена, полное удельное сопротивление образца можно представить в следующем виде: $\rho = \rho_A + \rho_B$, где ρ_A — удельное сопротивление аморфного материала без включений НК-фазы, а ρ_B — удельное сопротивление аморфной фазы, связанное с рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллов. Правило справедливо, когда речь идет о разбавленных твердых растворах, в которых существует несколько независимых механизмов рассеяния. В случае с пленками первым механизмом является рассеяние на статическом структурном беспорядке аморфной фазы (ρ_A), а вторым — рассеяние на нанокристаллитах (ρ_B). В рамках модели правила Матиссена ρ_A является константой, а ρ_B увеличивается в процессе кристаллизации пропорционально объемной доле НК-фазы. Аналогом правила Матиссена для термоэдс разбавленных сплавов является правило Нордгейма–Гортера [11]

$$S = (S_A - S_B) \frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B} + S_B. \quad (1)$$

Здесь S_A и ρ_A — характеристическая термоэдс и удельное сопротивление аморфной фазы, S_B и ρ_B — характеристическая термоэдс и удельное сопротивление, связанные с рассеянием на границах нанокристаллов. Параметры S_A и S_B не зависят от объемной доли НК-фазы. Из (1) следует, что полная термоэдс S является линейной функцией полной электропроводности $\frac{1}{\rho_A + \rho_B}$, по наклону этой зависимости и значению зависимости, экстраполированной к $\frac{1}{\rho_A + \rho_B} = 0$, можно определить параметры S_A и S_B . Отметим, что электропроводность $\frac{1}{\rho_A + \rho_B}$ с точностью до геометрического множителя равна экспериментально измеряемому кондактансу между точками измерения термоэдс.

На поздних стадиях отжига, когда объемная доля НК-фазы велика, следует учитывать проводимость по обоим фазам (аморфной и нанокристаллической). При этом полную термоэдс образца можно выразить в виде

$$S = (S_N - S_A) \frac{R_A}{R_A + R_N} + S_A. \quad (2)$$

Здесь S_A и S_N — коэффициенты термоэдс аморфной и НК-фаз, а R_A и R_N имеют смысл полных сопротивлений аморфной и НК-фаз между точками измерения термоэдс. Последние два параметра нелинейно зависят от объемной доли НК-фазы. Поэтому в рамках данной модели зависимость полной термоэдс от экспериментально измеряемого полного кондактанса $\frac{1}{R_A + R_N}$ будет нелинейной.

Рис. 3 демонстрирует зависимость полной термоэдс S от ρ_A/ρ , построенную на основе данных рис. 2, б. Как видно, на начальной стадии отжига ($\rho_A/\rho > 0.6$) зависимость линейна, что соответствует уравнению Нордгейма–Гортера. Это указывает на то, что основным механизмом на ранней стадии кристаллизации является рассеяние носителей заряда на границах нанокристаллов, а вклад НК-фазы в проводимость незначителен.

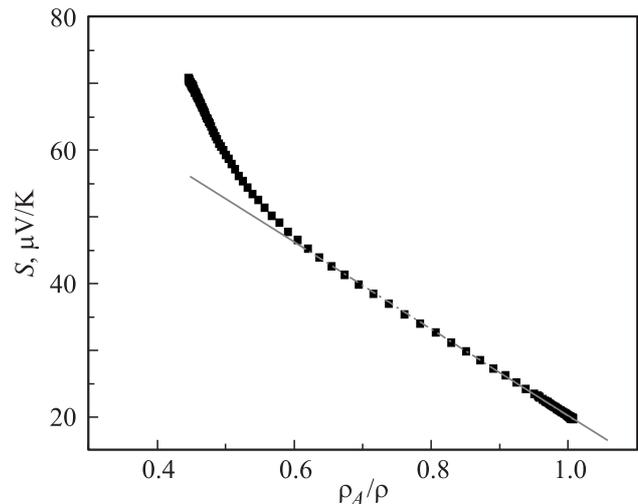


Рис. 3. Зависимость термоэдс аморфной пленки CrSi_2 от величины ρ_A/ρ в ходе отжига при $T = 496$ К. Началу отжига соответствует $\rho_A/\rho = 1$.

По данным рис. 3 можно получить значение величины $S_B = 85 \mu\text{V/K}$, а также по наклону прямой величину $S_A = 20 \mu\text{V/K}$. Значение S_A совпадает со значением термоэдс аморфных образцов до кристаллизации (рис. 2). Следует отметить, что вклад в термоэдс, связанный с рассеянием на границах нанокристаллов велик, он более чем в 4 раза превышает собственную термоэдс аморфной фазы. Этот вклад определяется сильной зависимостью амплитуды рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллов от их энергии (селективное рассеяние).

Селективное рассеяние может возникать из-за наличия потенциального барьера (барьера Шоттки) на границах фаз [12], так как аморфная фаза представляет собой сильно вырожденный полупроводник, а нанокристалл — это полупроводник p -типа. Толщину области объемного заряда δ в кристаллической фазе можно оценить, используя выражение для толщины области объемного заряда резкого несимметричного p – n -перехода

$$\delta = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_c}{qN_{\text{nc}}}}, \quad (3)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 — диэлектрическая постоянная, φ_c — контактная разность потенциалов между аморфной и НК-фазами, q — заряд электрона, N_{nc} — концентрация носителей заряда в НК-фазе.

Для оценки δ можно взять $\varepsilon = 30$ [13] и типичную для этого материала концентрацию носителей $10^{25} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$ [14]. Величина $\varphi_c = \varphi_{\text{nc}} - \varphi_a$ определяется разностью работ выхода аморфной и НК-фаз. Можно провести аналогию между CrSi_2 в различных состояниях и аморфным и кристаллическим кремнием, где $\varphi_c \sim 0.2 \text{ eV}$ [15–17]. Таким образом можно оценить толщину области объемного заряда $\delta \approx 3 - 8 \text{ nm}$. Поскольку

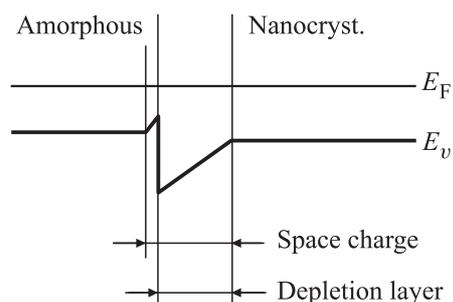


Рис. 4. Энергетическая диаграмма контакта аморфная фаза–нанокристалл.

концентрация носителей заряда в аморфной фазе намного выше, чем в НК-фазе, область объемного заряда окажется преимущественно в нанокристалле и займет значительную часть его объема. Это обстоятельство является одной из причин отсутствия прямого вклада НК-фазы в проводимость на начальной стадии кристаллизации. Энергетическая диаграмма в области контакта нанокристалла и аморфной матрицы, построенная в предположении $\varphi_{nc} > \varphi_a$, представлена на рис. 4. Для дырочного полупроводника, каковым является CrSi_2 , проницаемость барьера растет с увеличением энергии дырок. Таким образом, рассеяние дырок на таком барьере вносит положительный вклад в термоэдс [18].

4. Заключение

В ходе работы были изучены аморфные и НК-пленки $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ различных составов ($x = 0.65-0.89$) при температурах до 800 К. Показано, что селективное рассеяние носителей заряда на границах нанокристаллов вносит большой вклад в термоэдс. Для пленок стехиометрического состава CrSi_2 этот вклад составляет $85 \mu\text{V/K}$, что более чем в 4 раза превосходит термоэдс аморфной матрицы. Предложен механизм изоляции НК-фазы и селективного рассеяния, связанный с образованием на границе аморфной и НК-фаз барьера Шоттки. Оценка размера области объемного заряда вблизи барьера показала, что он сравним с размером нанокристаллов.

Список литературы

- [1] M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* **22**, 3, 648 (2010).
- [2] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Alloys Comp.* **557**, 239 (2013).
- [3] A.T. Burkov, H. Vinzelberg, J. Schumann, T. Nakama, K. Yagasaki. *J. Appl. Phys.* **95**, 12, 7903 (2004).
- [4] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. *Measurement Sci. Technol.* **12**, 264 (2001).
- [5] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы*. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [6] G. Fritsch, W. Dyrckhoff, J. Willer, E. Lüscher. *Z. Phys. B* **53**, 3, 191, (1983).

- [7] N.F. Mott, E.A. Devis. *Electronic properties in noncrystalline materials*. Oxford (1979) 590 p. [Н.Ф. Мотт, Е.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1982) 658 с.].
- [8] J. Schumann, C. Gladun, J.-I. Monch. *Thin Solid Films.* **246**, 1–2, 24 (1994).
- [9] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Electron. Mater.* **43**, 6, 2420 (2014).
- [10] Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Линецкий. *Физические свойства металлов и сплавов*. Металлургия, М. (1980). 320 с.
- [11] Ф.Дж. Блатт, П.А. Шредер, К.Л. Фойлз, Г.Д. Грей. *Термоэлектродвижущая сила металлов / Под ред. Д.К. Белашенко*. Металлургия, М. (1980). 248 с.
- [12] H.J. Kroezen, G. Eising, G. ten Brink, G. Palasantzas, B.J. Kooi, A. Pauza. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 094106 (2012).
- [13] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, A. Piaggi, A. Borghesi, F. Nava, V.N. Antonov, O. Jepsen, O.K. Andersen, V.V. Nemoshkalkenko. *Phys. Rev. B* **46**, 9380 (1992).
- [14] F. Nava, T. Tien, K.N. Tu. *J. Appl. Phys.* **57**, 2018 (1985).
- [15] И.М. Котина, А.М. Данишевский, О.И. Кольков, Е.И. Теруков, Л.М. Тухконен. *ФТП* **48**, 9, 1198 (2014).
- [16] C.I. Ukah, R.V. Kruezelecky, D. Racansky, S. Zukotynski, J.M. Perez. *J. Non-Cryst. Solids* **103**, 1, 131 (1988).
- [17] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Мир, М. (1979). Т. 1. 458 с.
- [18] B. Moyzhes, V. Nemchinsky. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 13, 1895 (1998).