

Новиков С.В., Бурков А.Т.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург Россия
E-mail: S.Novikov@mail.ioffe.ru

Ключевым для термоэлектрической технологии является параметр $Z=S^2\sigma/\kappa$, определяющий эффективность термоэлектрического преобразования энергии. Здесь S - коэффициент термоэдс, σ - электропроводность, κ - теплопроводность. Среди возможных путей увеличения этого параметра два подхода рассматриваются как наиболее перспективные на данный момент: концепция "фононное стекло - электронный кристалл" [1,2] и использование низкоразмерных структур [3]. В первом случае рассматриваются системы, в которых фононная теплопроводность имеет значения, характерные для аморфных сред при сохранении электронной подвижности, типичной для совершенных кристаллов. К таким системам можно отнести клатраты и скуттерудиты [4,5]. Второй подход подразумевает повышение термоэдс за счет размерных эффектов [3,6,7], которые наблюдаются в наноструктурированных материалах. Одним из практических важных типов наноструктурированных материалов являются нанокристаллические соединения, т.е. поликристаллические материалы с размерами зерен порядка 5-100 нм.

В данной работе нанокристаллические материалы были приготовлены в ходе термического отжига аморфных пленок $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ с толщинами ~ 100 нм. Аморфные пленки были получены магнетронным распылением на холодную Si/SiO₂ подложку. Полученные образцы $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ имели следующие составы: $x=0.65; 0.67; 0.72; 0.76; 0.85; 0.87; 0.89$. Измерения удельного сопротивления и термоэдс производилось непосредственно в ходе термического отжига на установке, описанной в работе [8]. Измерения и отжиг выполнялись в инертной среде гелия.

Как показал структурный анализ, нанокристаллиты, образовавшиеся в ходе отжига, имеют размеры 10-20 нм [7]. Сравнивая структурные данные и данные транспортных свойств можно обнаружить, что начало кристаллизации сопровождается резким ростом коэффициента термоэдс и удельного сопротивления (ρ) при $T=T_{\text{cr}}$, Рис.1. Резкие скачки, наблюдаемые для пленок всех составов, связаны с появлением границ

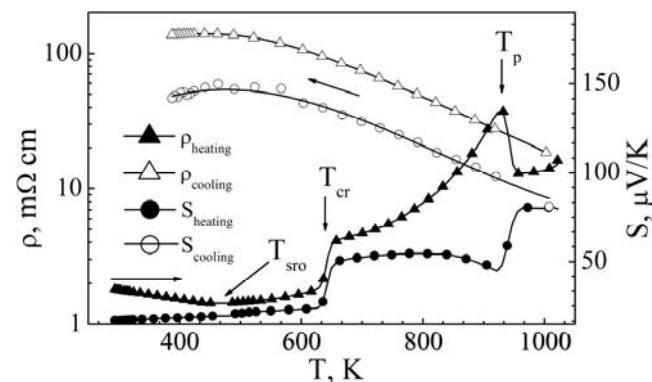


Рис.1. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс для пленки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ с толщиной 100 нм.

между нанокристаллической и аморфной фазой. Возникновение границ приводит к дополнительному рассеянию носителей заряда. Данные структурного анализа указывают на то, что по мере отжига количество аморфной фазы n_a уменьшается, а нанокристаллической n_{nc} растет так, что $n_a + n_{\text{nc}}=1$. Поэтому, зависимости $S(t)$ и $\rho(t)$ от времени изотермического отжига можно рассматривать, как зависимости этих свойств от содержания нанокристаллической фазы n_{nc} .

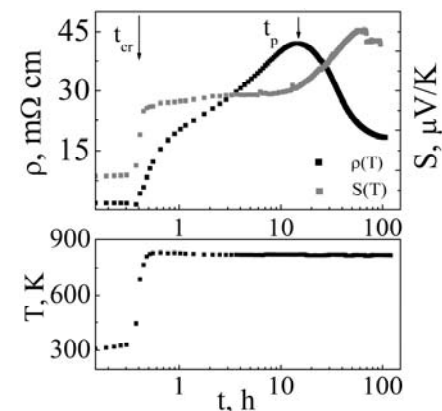
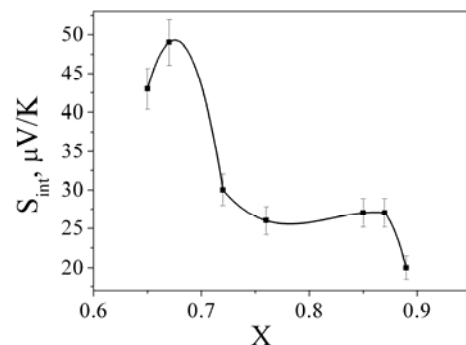


Рис.2. Верхняя панель: Зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс для пленки $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ с толщиной 100 нм от времени отжига. Нижняя панель: температура образца.

Рост n_{nc} в ходе отжига приводит к росту числа границ и, следовательно, к росту электрического сопротивления образцов. Рост термоэдс происходит только в самом начале кристаллизации, Рис.2, с появлением первых нанокристаллитов $t = t_{cr}$. Дальнейшее увеличение их числа не приводит к существенным изменениям в термоэдс. Дальнейшие изменения происходят только после образования перколяционного кластера, т.е. появления проводящего канала, состоящего из нанокристаллической фазы при $T=T_p$ (Рис. 1), или при соответствующем времени изотермического отжига t_p (Рис. 2).

Границы между фазами представляют собой потенциальные барьеры для носителей заряда. Барьеры между аморфной и нанокристаллической фазой появляются из-за отличий в зонной структуре фаз. Главным отличием является наличие хвостов плотности состояния в аморфном веществе, приводящее к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны.

Дополнительный вклад в термоэдс в начале кристаллизации может быть связан с возникновением селективного рассеяния на межфазных границах, которое сильно зависит от энергии носителей заряда. Носители (в случае исследованных нами соединений это дырки) с достаточно большой энергией проходят над барьером, в то время как носители с меньшей энергией сильно рассеиваются на барьерах. Для того, чтобы получить максимальный дополнительный вклад в термоэдс необходимо, чтобы барьер был порядка средней энергии носителей в потоке. Если барьер будет слишком мал, то все носители пройдут над ним не испытывая рассеяния, а если барьер окажется слишком велик, то почти все носители



рассеются. В этих случаях роль селективного рассеяния будет снижаться [9].

Рис.3. Вклад селективного рассеяния в термоэдс в начале кристаллизации аморфных пленок $Cr_{1-x}Si_x$.

Мы полагаем, что резкое увеличение термоэдс при начале кристаллизации (при $T=T_{cr}$ Рис.1) связано с появлением дополнительного вклада в термоэдс (S_{int}) за счет селективного рассеяния. Амплитуда этого вклада сильно зависит от состава пленок, Рис.3. Максимальные значения дополнительного вклада в термоэдс наблюдаются для пленок, близких по составу к стехиометрическому $CrSi_2$. С ростом содержания кремния в образцах происходит уменьшение этого вклада. Введение дополнительного хрома, также приводит к снижению S_{int} . Зависимость $S_{int}(x)$ можно объяснить тем, что нанокристаллы представляют собой кристаллиты со стехиометрическим составом $CrSi_2$, а весь избыточный кремний или хром оказываются снаружи. Таким образом, граница нанокристалл - аморфная фаза будет содержать слой избыточного компонента. Этот слой должен увеличивать энергетический барьер и, следовательно, амплитуду рассеяния носителей заряда. В этом случае вклад селективного рассеяния в термоэдс будет снижаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Slack G.A., Tsoukala V.G. Journal of Applied Physics 76(3) (1994) 1665-1671.
2. GA S. CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, Boca Raton, FL, 1995), chap. New materials and performance limits for thermoelectric cooling, p. 407440.
3. Hicks L., Dresselhaus M. Physical Review B 47, (1993) 12727-12731.
4. Liu W.S., Zhang B.P., Zhao L.D., Li J.F. Chemistry of Materials 20(24), (2008) 7526.
5. Tan G., Wang S., Tang X. Journal of Electronic Materials 43(6), (2014) 1712.
6. Kanatzidis M. Chemistry of Materials 22(3), (2010) 648.
7. Novikov S., Burkov A., Schumann J. Journal of Alloys and Compounds 557, (2013) 239.
8. Burkov A., Heinrich A., Konstantinov P.P., Nakama T., Yagasaki K., Measurement Science and Technology 12, (2001) 264.
9. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenay-Severin D.A. Journal of Solid State Chemistry 193 (2012) 122–126.