

На правах рукописи

Новиков Сергей Валерьевич



ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
СИЛИЦИДОВ ХРОМА И МАРГАНЦА

Специальность 01.04.10 — Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», Санкт-Петербург, Бурков Александр Трофимович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой Физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»,  
Иванов Константин Георгиевич

доктор физико-математических наук, профессор, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Немов Сергей Александрович

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится 10 апреля 2014 года в 11:30 на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Автореферат разослан 3 марта 2014 года.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 002.205.02

доктор физико-математических наук,

 Сорокин Л.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одним из наиболее перспективных путей повышения термоэлектрической эффективности считается наноструктурирование [1, 2]. Под наноструктурированием понимается ряд технологических приёмов позволяющих получать материалы, в которых размерные эффекты существенно влияют на их свойства.

Можно выделить несколько видов наноструктурированных материалов. 1) Искусственные низкоразмерные структуры, такие как двумерные квантовые долины, одномерные квантовые нити и нуль-размерные квантовые точки; повышение термоэлектрической эффективности в таких системах связывается с усилением зависимости плотности электронных состояний от энергии при понижении размерности [1]. 2) Наноконпозиты - материалы содержащие нановключения другого материала [3,4]. 3) Нанокристаллические (НК) вещества [5–7]. В двух последних в качестве основного механизма повышения эффективности рассматривается подавление решеточной теплопроводности благодаря рассеянию фононов на неоднородностях с масштабом от единиц до десятков нанометров [8].

Нанокристаллические материалы характеризуются размерами кристаллитов от единиц до десятков нанометров. При этом значительная доля материала находится в межкристаллитных границах. При размере зерна 5 нм около 50% атомов находится на границах зёрен или в межзёренном пространстве [9]. Другой важной особенностью является то, что средняя длина свободного пробега электрона или фонона могут быть соизмеримы с размерами нанокристаллов, а это означает, что основная доля рассеяния будет происходить не в самих зёрнах, а на их границах. Поэтому электронный транспорт нанокристаллического материала сильно зависит от характера взаимодействия носителей заряда с межкристаллитными границами. Кроме того, рассеяние на границах может приводить к частичной локализации носителей заряда внутри нанокристаллов и существенно изменять электронную структуру материала. Поэтому, при размерах зёрен в десятки нанометров параметры электронной структуры могут зависеть от индивидуальных размеров кристаллитов, т. е. такой материал может представлять собой систему огромного числа гетеропереходов. Все вышеперечисленные особенности и многочисленные теоретические работы, предсказывающие повышение термоэлектрической эффективности наноструктурированных материалов вызывают интерес к их исследованию.

Метод получения нанокристаллического состояния является одним из самых важных факторов в исследовании НК материалов. В частности, одной из важнейших проблем является проблема загрязнения межкристаллитных границ, т.к. в большинстве случаев используется метод прессования из ранее перемолотого порошка содержащего наночастицы. В виду сильно развитой по-

верхности порошка устранить неконтролируемое загрязнение в таком технологическом процессе практически невозможно. Даже при одинаковом исходном составе нанопорошка, используя разные методы приготовления материала, можно получить вещества со значительной разницей в свойствах [10, 11].

Для того, чтобы сделать вывод о влиянии наноструктурирования на термоэлектрические свойства материалов и о возможности увеличения их эффективности, необходимо отделить изменения свойств связанные с самим наноструктурированием и изменения вызванные загрязнениями, искажениями структуры или другими посторонними факторами в ходе наносинтеза.

Метод, применяемый в нашем исследовании, позволяет получать нанокристаллический материал в ходе твердотельной химической реакции без взаимодействия с окружающей средой. Для получения нанокристаллического состояния был выбран метод кристаллизации из аморфной фазы в инертной атмосфере чистого гелия. Таким образом, удаётся избежать неконтролируемых загрязнений. Изучение НК материала, полученного подобным методом, даёт возможность определить влияние наноструктурирования на термоэлектрические свойства.

В качестве исследуемого материала были выбраны силициды хрома и марганца. Материалы кристаллизуются из аморфной фазы с образованием нанокристаллического состояния, они дешёвы и технологичны.

Работа по созданию материалов с наноразмерными свойствами является одной из наиболее актуальных задач в области физики полупроводников. Многочисленные работы направлены на то, чтобы получить наноструктурированный материал с заданными характеристиками. Для достижения этой цели необходимо разобраться в физике процессов, объяснить механизмы и причины специфических свойств этих материалов. Именно этой цели служит изучение электронных транспортных свойств в таких системах.

Основной целью работы является исследование влияния нанокристаллизации на термоэлектрические свойств полупроводниковых соединений на основе силицидов хрома и марганца.

Для достижения этой цели в данной работе ставились следующие задачи:

- Анализ существующих данных об исследуемых соединениях и методах получения наноструктурированных материалов.

- Получение материалов заданного состава в аморфном и нанокристаллическом состоянии.

- Выявление факторов определяющих параметры кристаллизации в ходе наносинтеза.

- Изучение структурного состояния веществ различного состава на каждой стадии наносинтеза.

- Изучение транспортных свойств веществ различного состава на каждой стадии наносинтеза и их связи со структурой материала.
- Изучение области стабильности материалов в зависимости от структурного состояния вещества и его состава.

### **Научная новизна:**

1. Впервые изучены термоэлектрические свойства тонких плёнок  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ , где  $x=0.65-0.89$  и  $\text{MnSi}_{2.2}$ ,  $\text{MnSi}_{2.2}+2\%\text{Cr}$  в трёх состояниях: аморфном, нанокристаллическом, поликристаллическом. При этом, все состояния были последовательно получены на одном и том же образце.

2. Впервые определены зависимости температуры кристаллизации силицидов хрома от составов исходных аморфных фаз.

3. Показано, что аморфная структура силицидов хрома и марганца претерпевает изменения на межатомном уровне при температуре выше 400 К.

4. Впервые экспериментально доказано повышение термоэлектрического фактора мощности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца по сравнению с соответствующими поликристаллическими соединениями.

5. Впервые показано, что повышение термоэлектрической эффективности в нанокристаллических силицидах хрома и марганца связано с селективным рассеянием носителей заряда (дырок) на межкристаллитных барьерах.

6. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фазы для различных составов.

**Научная и практическая значимость работы** состоит в том, что экспериментально доказано влияние нанокристаллизации на термоэлектрические свойства силицидов хрома и марганца. Получена важная информация о параметрах кристаллизации и структурных изменениях в ходе наносинтеза аморфных образцов разных составов. Важнейшим результатом работы является экспериментальное подтверждение повышения термоэлектрической эффективности материалов благодаря наноструктурированию. Определены области стабильности аморфной и нанокристаллической фаз силицидов хрома и марганца.

Данные об особенностях транспортных свойств и их связи со структурным состоянием материалов вносят вклад в развитие существующих представлений о кинетике кристаллизации аморфных силицидов. Собранные данные можно использовать для прогнозирования транспортных свойств, как аналогичных нанокристаллических материалов, так и наноструктурированных объёмных материалов. Результаты работы можно использовать для оценки возможности применения наноструктурирования в качестве метода для улучшения свойств термоэлектрических материалов. Полученные данные о термоэлектрических свойствах силицидов хрома и марганца в разных состояниях

могут быть использованы при разработке тонкопленочных термоэлектрических преобразователей.

**Личный вклад автора.** Автором выполнены измерения удельного сопротивления и термоэдс объёмных и тонкопленочных образцов различных составов в широкой области температур от 100 К до 1000 К. Выполнены обработка и анализ экспериментальных данных. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении результатов, написании статей и тезисов докладов.

**Достоверность** научных результатов обеспечивается использованием стандартных методик измерений и поверкой на эталонных образцах. Кроме того, полученные данные для образцов в поликристаллическом состоянии хорошо согласуются с известными в литературе. Выводы обсуждались с привлечением ведущих специалистов в исследуемой области и были представлены на различных международных и российских конференциях.

**Основные защищаемые положения:**

1. Установлено, что аморфные плёнки силицидов хрома и марганца претерпевают структурную релаксацию при температурах ниже температуры кристаллизации на 150 К.

2. Показано, что проводимость в аморфном состоянии силицидов хрома и марганца осуществляется по делокализованным состояниям. Температурная зависимость удельного сопротивления  $p\text{-Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ , для составов  $x < 0.76$ , имеет металлический характер и определяется рассеянием дырок на структурном беспорядке.

3. Установлено, что на начальной стадии кристаллизации силицидов хрома и марганца, проводимость композитов аморфная матрица - нанокристаллический силицид определяется рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на нанокристаллитах, амплитуда этого рассеяния сильно зависит от энергии носителей заряда. Увеличение числа кристаллитов в процессе кристаллизации и формирование энергетических барьеров на интерфейсах с аморфной матрицей приводит к уменьшению электропроводности.

4. Экспериментально показано, что фактор мощности в нанокристаллическом состоянии силицидов хрома и марганца превышает фактор мощности в поликристаллических силицидах того же состава. Рост фактора мощности связан с увеличением термоэдс за счёт сильной зависимости амплитуды рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллитов от их энергии.

**Апробация работы.** Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, представлены на конференциях и семинарах: 7th International Conference Amorphous and Microcrystalline Semiconductors 2010 (28 июня – 1 июля, Санкт-Петербург), 12-я молодёжная конференция для молодых учёных Санкт-Петербурга и Северо-Запада ФизикА.СПб 2010 (27-28 октября, Санкт-Петербург), XI Всероссийская молодёжная школа-семинар по пробле-

мам физики конденсированного состояния вещества 2010 (15-21 ноября, Екатеринбург), XII Межгосударственный семинар Термоэлектрики и их применения 2010 (23 – 24 ноября, Санкт-Петербург), Международная зимняя школа по физике полупроводников 2010 (25-28 февраля, Зеленогорск), Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2011 (25 марта – 1 апреля, Екатеринбург), The 9th European Conference on Thermoelectrics 2011 (28-30 Сентября, Салоники, Греция), 18 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2012 (29 марта – 5 апреля, Красноярск), XIII Межгосударственный Семинар “Термоэлектрики и их применения” 2012 (13-14 ноября, Санкт-Петербург), II Международная научно-техническая конференция «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ» 2012 (28-30 ноября, Санкт-Петербург), 19 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных 2013 (28 марта – 4 апреля, Архангельск), 11th European Conference on Thermoelectrics, ECT 2013, (18-20 ноября, Нидерланды).

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 18 печатных работах, из них 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и международную систему цитирования ISI Web Of Science.

**Объём и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Общий объём диссертации 167 страниц, включая 65 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 149 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, а также приведены результаты, выносимые на защиту. В **первой главе** представлен литературный обзор. В нём кратко описаны основные явления переноса в полупроводниках. Рассмотрены особенности аморфного и нанокристаллического состояния, описаны способы получения этих состояний. Приведены имеющиеся в литературе данные о структурных и термоэлектрических свойствах силицида хрома и силицида марганца. Дано обоснование выбора материала и объекта исследования.

Во **второй главе** описаны способы получения образцов и методика измерений.

Для изучения свойств силицидов хрома и марганца, в качестве объекта исследования, были выбраны тонкие пленки. Они удобны в исследовании, т.к. легко кристаллизуются, образуя нанокристаллическое состояние.

Для получения аморфных тонкопленочных образцов применялся метод магнетронного распыления из мишеней заданного состава. Пленки наносились на холодную кремниевую подложку толщиной 0.4 мм. Подложка предварительно окислялась до образования микронного слоя SiO<sub>2</sub>. Слой окисла дает

возможность получать хаотически распределенные компоненты по подложке без наличия преимущественной ориентации. Кроме того, слой  $\text{SiO}_2$  электрически изолирует пленку от подложки и исключает химические реакции пленки с подложкой.

Для создания хорошо определенной геометрии образцов, необходимой при измерении удельного электросопротивления, и для исключения контакта пленки с торцами подложки использовалась стандартная lift-off фотолитография. Типичная геометрия и размеры образцов показаны на рис.1.

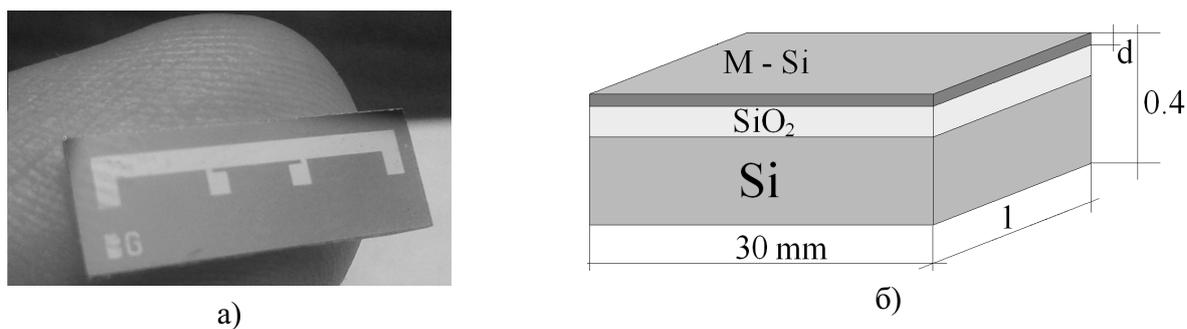


Рис. 1: Тонкая аморфная плёнка полученная методом магнетронного распыления на холодную  $\text{Si/SiO}_2$  подложку. Толщины образцов ( $d$ ) варьировались от 21 до 500 нм.

Для изучения и сравнения термоэлектрических свойств одного и того же материала в аморфном, нанокристаллическом (НК) и поликристаллическом (ПК) состояниях, мы использовали несколько стадий термического отжига для получения различных фаз.

Уникальность данного подхода заключается в том, что все три фазы мы получали последовательно на одном и том же образце. При этом образец во время измерений находился в инертной атмосфере, никуда не переносился и не подвергался никаким посторонним неконтролируемым воздействиям. Мы полагаем, что именно это и даёт основание считать, что в ходе отжига образец меняет свои свойства только благодаря переходу из одного состояния в другое. Именно поэтому, мы можем установить действительный вклад нанокристаллического состояния в термоэлектрические свойства материалов.

В качестве образцов использовались тонкие плёнки с толщинами 21-500 нм. Для изучения свойств силицидов были выбраны пленки следующих составов:  $\text{Cr}_{0.11}\text{Si}_{0.89}$ ,  $\text{Cr}_{0.13}\text{Si}_{0.87}$ ,  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$ ,  $\text{Cr}_{0.24}\text{Si}_{0.76}$ ,  $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$ ,  $\text{Cr}_{0.33}\text{Si}_{0.67}$ ,  $\text{Cr}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$ . В случае системы Mn-Si изучались соединения вблизи стехиометрического состава  $\text{MnSi}_2$ , нелегированные и с легированием 2% хрома.

В ходе исследования *in situ* измерялись два параметра термоэдс ( $S$ ) и удельное сопротивление ( $\rho$ ). Эти измерения дают возможность непосредственно, в реальном времени, наблюдать процесс нанокристаллизации и следить за кинетикой перехода материала из аморфного в нанокристаллическое и поликристаллическое состояние, а также наблюдать изменение в соотношении фаз

в ходе эволюции пленок. Результаты, полученные в ходе этих экспериментов, затем сопоставлялись со структурными данными.

На рис.2 показана принципиальная схема установки для измерения транспортных свойств тонких плёнок.

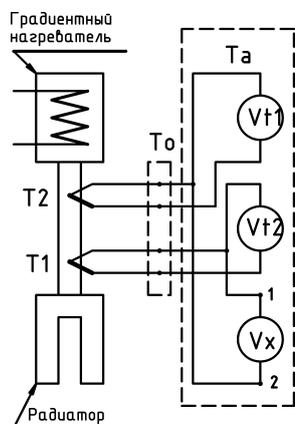


Рис. 2: Принципиальная схема измерения удельного сопротивления и термоэдс.

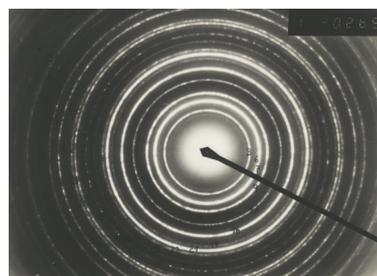
Для идентификации аморфного состояния используют методы дифракционного анализа. Дифракционные картины аморфных веществ состоят из широких полос. Аморфное состояние вещества имеет два главных отличия от кристаллического: отсутствие дальнего порядка и большое число оборванных связей. При этом, ближний порядок частично сохраняется как в кристаллическом аналоге [12]. На рис.3.а. представлены дифракционные картины аморфной пленки  $\text{CrSi}_2$ .

В третьей главе представлены результаты анализа структурного состояния силицидов хрома и марганца на различных стадиях эволюции в ходе термического отжига. Структурные изменения вещества можно изучать с помощью анализа транспортных свойств, поскольку они очень чувствительны к любым изменениям структуры.

Для идентификации аморфного



а)



б)

Рис. 3: Электронная дифракция на структуре  $\text{CrSi}_2$ . а) Аморфная плёнка, б) нанокристаллическая плёнка,  $T=620$  К.

Как было установлено в ходе данной работы, аморфная структура тонкой плёнки силицидов хрома и марганца стабильна до температуры 400 К. Стабильность аморфного состояния можно оценить по температурным зависимостям удельного сопротивления и термоэдс рис.4. Стабильность аморфной фазы подтверждает совпадение кривых нагрева и охлаждения для термоэдс и удельного сопротивления (стадия 1). Данные рентгенодифракционного анализа рис.5 сделанного при разных температурах также не фиксирует никаких изменений в структуре плёнок при  $T < 400$  К.

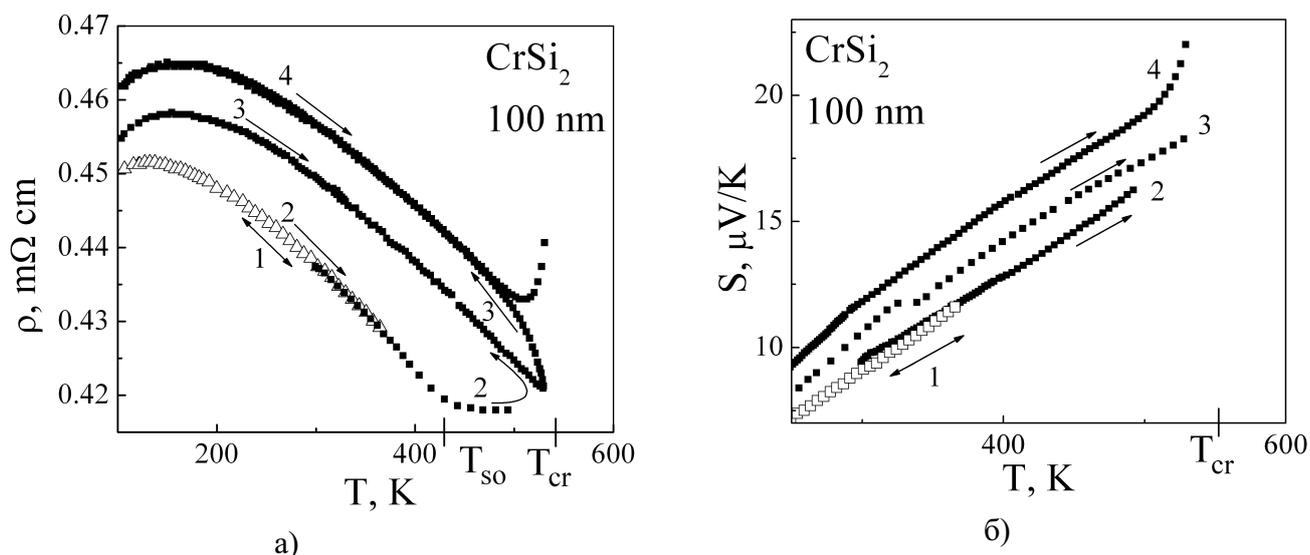


Рис. 4: Температурная зависимость а) удельного сопротивления и б) термоэдс 100 нм аморфной пленки  $\text{CrSi}_2$  для разных стадий отжига. Скорость нагрева образцов 5 К/мин.

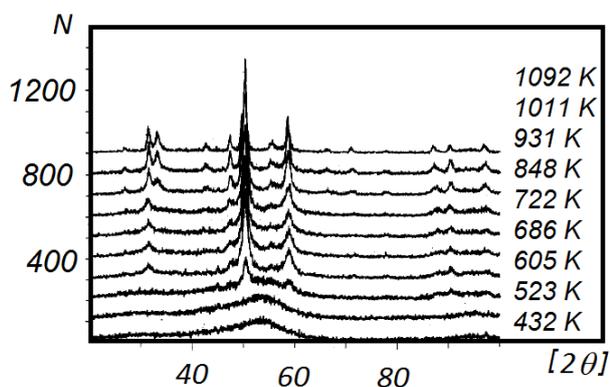


Рис. 5: Рентгенограмма плёнки  $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$  на различных стадиях отжига [13].

При температурах выше 400 К происходят изменения транспортных свойств, кривые нагрева и охлаждения  $\rho$  и  $S$  аморфных образцов не совпадают рис.4, кривые 2-4. Изменения начинаются при температуре  $T=T_{so} \approx 420$  К. В то же время данные структурного анализа указывают на отсутствие каких-либо изменений в аморфной фазе плёнок рис.5, для  $T \leq 523$  К. Исходя из имеющихся дан-

ных, изменение характера проводимости можно связать с изменениями, происходящими в структурном состоянии вещества на расстояниях порядка межатомных. Таким образом можно предположить, что в ходе отжига происходят изменения ближнего порядка. Это известное для металлических аморфных сплавов явление структурной релаксации [14].

При температуре  $T_{CR} \approx 550$  К в аморфной фазе появляются признаки кристалличности, на что указывают структурные данные рис.3.б. и рис.5. При этой же температуре наблюдаются резкие скачки термоэдс и сопротивления рис.4. Данное явление наблюдается для пленок всех исследуемых составов рис.6.

Сопоставляя данные структурного анализа и транспортных свойств, можно сделать вывод о том, что при температуре  $T_{CR}$  резкие скачки термоэдс и удельного сопротивления связаны с появлением нанокристаллической фазы.

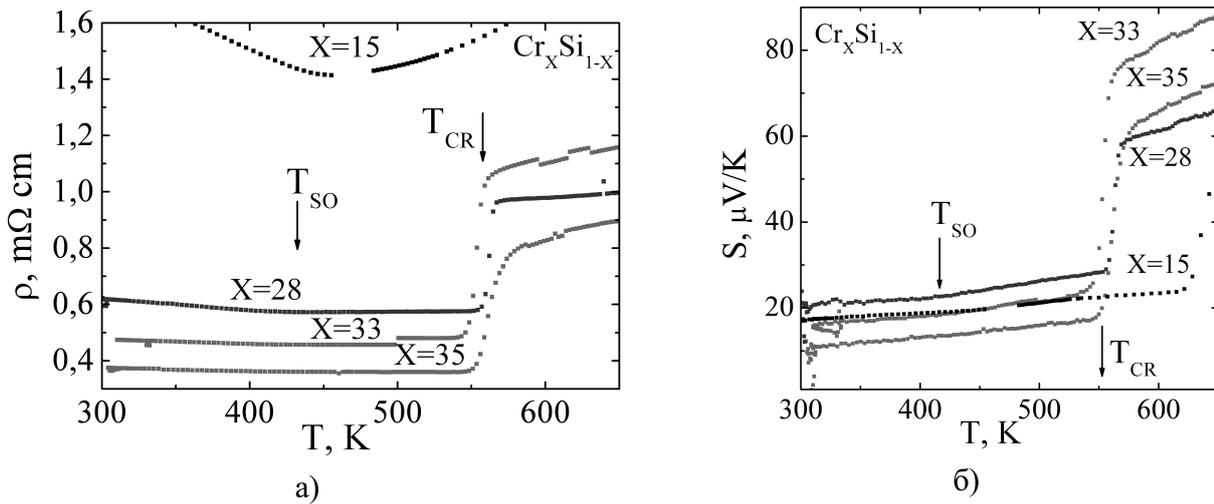


Рис. 6: Температурные зависимости а) удельного сопротивления и б) термоэдс в момент кристаллизации для плёнок различного состава. Скорость нагрева 5 К/мин.

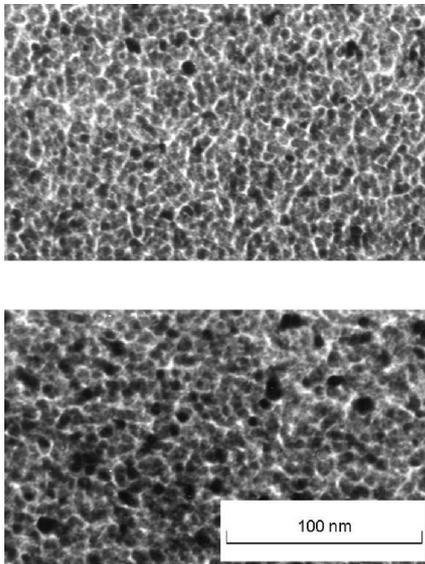


Рис. 7: ПЭМ снимки НК плёнки на разных стадиях отжига 770 К и 870 К. Тёмными областями показано нанокристаллическое состояние [15].

поверхность плёнки, после кристаллизации приобретает рельеф с характерным размером 10-20 нм, отражающий размеры нанокристаллов.

В ходе отжига тонкоплёночных образцов происходит непрерывное увеличение количества нанокристаллов по всему образцу рис.7 и, следовательно, перераспределение объёмных долей аморфной  $x_a$  и нанокристаллической фазы  $x_{nc}$ . При этом  $x_a + x_{nc} = 1$ . Поэтому, зависимость термоэдс и сопротивления в ходе отжига (от времени и/или от температуры) является также зависимостью от соотношения фаз.

На рис.9 изображены стадии отжига пленки  $Cr_{0.15}Si_{0.85}$ . При переходе от стадии к стадии происходит сдвиг кривой в логарифмическом масштабе на определённую константу (стадии 1-4). Одинаковые наклоны и характер кри-

Ещё одним подтверждением существования нанокристаллической фазы может служить электронно-микроскопический анализ. На рис.7 представлены ПЭМ снимки (просвечивающий электронный микроскоп) для плёнки  $Cr_{0.15}Si_{0.85}$ . ПЭМ снимки указывают на то, что в ходе отжига не происходит увеличения размеров этих нанокристаллических зерен, а лишь увеличивается их количество. На рис.8 представлены АСМ снимки (атомно-силовая микроскопия) поверхности пленки  $CrSi_2$ . На рисунках видно, что исходная, атомно-гладкая

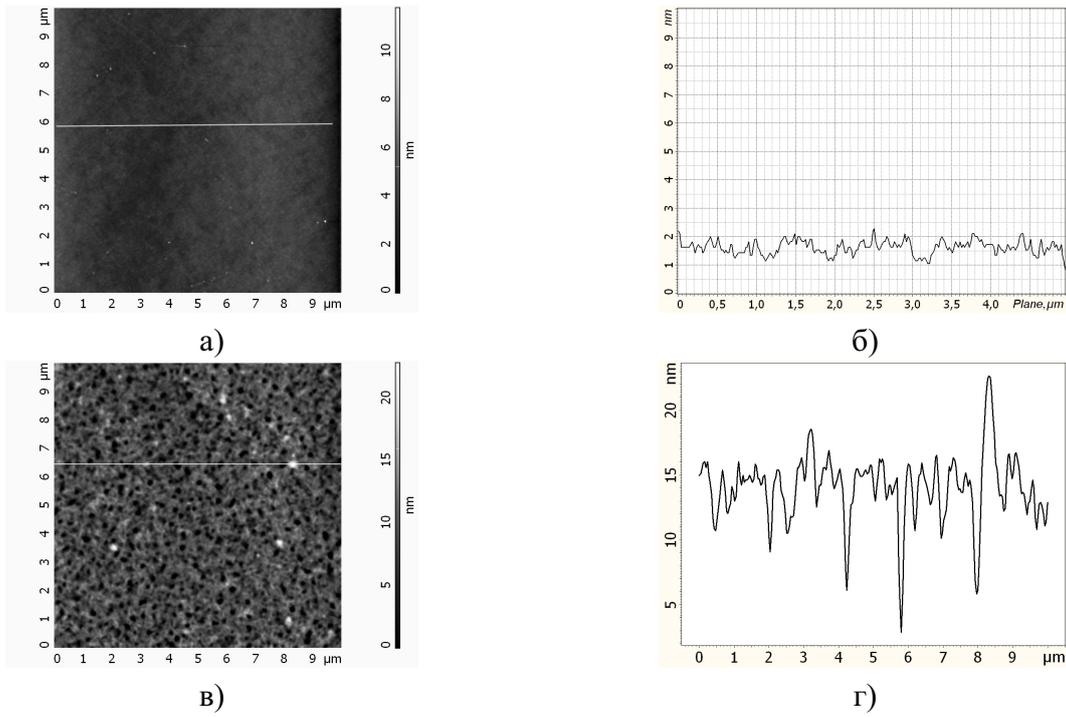


Рис. 8: АСМ снимки поверхности плёнок при 300 К. а) Аморфная плёнка и её профиль б). в) Нанокристаллическая плёнка и её профиль г).

вых сопротивления на участках 1-4 говорит о единой природе проводимости на этих этапах отжига.

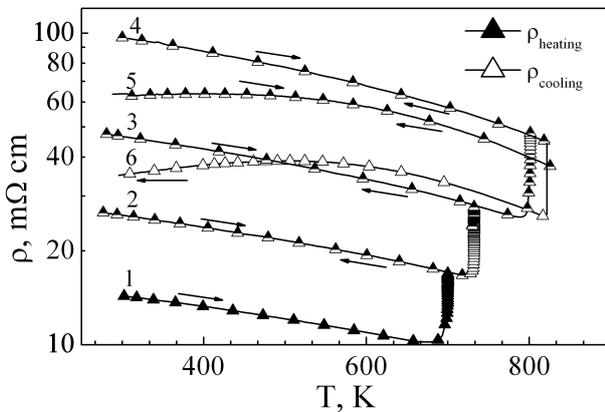


Рис. 9: Температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) тонкой 100 нм плёнки  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  в ходе поэтапного отжига. Скорость нагрева 10 К/мин.

противление)

Измеряемое удельное сопротивление плёнки  $\rho_{mes}$  можно записать в виде

$$\rho_{mes} = R_{mes} \frac{A_{film}}{l}$$

здесь  $A_{film}$  - площадь поперечного сечения образца,  $l$  - расстояние между электродами.

Измеряемое сопротивление  $R_{mes}$  будет определяться эффективным сечением  $A_{eff}$  проводящей фазы, а также электрическим свойством самой фазы  $\rho_{eff}$  (эффективное удельное сопротивление)

$$R_{mes} = \rho_{eff} \frac{l}{A_{eff}}$$

Тогда измеряемое в ходе эксперимента сопротивление можно записать

$$\rho_{mes} = \rho_{eff} \frac{A_{film}}{A_{eff}}$$

Прологарифмировав это выражение получим

$$\ln(\rho_{mes}) = \ln(\rho_{eff}) + \ln\left(\frac{A_{film}}{A_{eff}}\right) \quad (1)$$

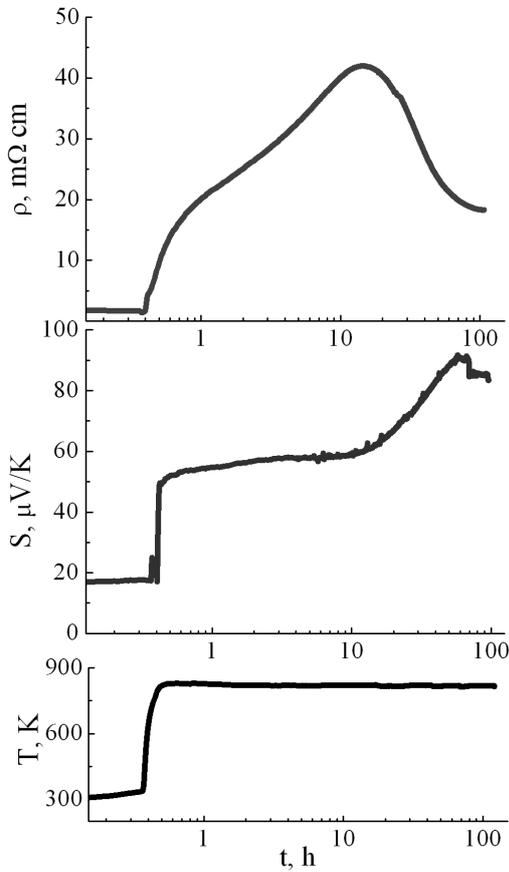


Рис. 10: Зависимость термоэдс ( $S$ ) и удельного сопротивления ( $\rho$ ) тонкой 100 нм плёнки  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  от времени отжига.

Если сопоставить выражение (1) и рис.9 видно, что параллельный сдвиг зависимости  $\rho(T)$  связан с геометрическим фактором, т.е. с уменьшением эффективного сечения образца вызванного перераспределением фаз. Т.е.  $A_{eff} \sim A_{film}(1 - x_{nc})$  Таким образом, увеличение числа нанокристаллитов приводит к уменьшению эффективного сечения образца. Неизменный характер температурных зависимостей электросопротивления рис.9 и независимость термоэдс от содержания НК фазы рис.10 указывают на то, что НК фаза на этой стадии кристаллизации не даёт вклада в полную проводимость. Учитывая, что НК фаза является полупроводниковым соединением  $\text{CrSi}_2$ , можно предположить, что на границе НК-аморфная фаза существуют энергетические барьеры для носителей заряда,

которые изолируют эту фазу внутри аморфной матрицы. Изоляция НК фазы подтверждается зависимостями удельного сопротивления и термоэдс от времени отжига при фиксированной температуре 820 К, измеренными *in situ* в процессе отжига, рис.10. Первый резкий скачок термоэдс связан появлением нанокристаллической фазы, при этом резких изменений сопротивления не наблюдается. Далее, по ходу отжига, с увеличением количества НК фазы, термоэдс не меняется ( $S \approx \text{const}$ ), а сопротивление растёт. Рост сопротивления и постоянство термоэдс указывает на то, что в образце происходит перераспределение фаз, поскольку термоэдс не зависит от количества конкретной фазы.

По мере отжига, количество НК фазы возрастает и становится таким, что в структуре образуется проводящий канал – перколяционный кластер, образованный нанокристаллической фазой. В результате сопротивление начинает падать, рис.10. Появление кластера можно обнаружить на температурных за-

висимостях удельного сопротивления рис.9, наклоны кривых 5 и 6 отличаются от кривых 1-4.

При ещё более длительном отжиге происходит образование поликристаллической фазы. В этом случае дополнительный вклад в термоэдс за счёт рассеивания на нанокристаллитах начинает уменьшаться, о чем свидетельствует падение термоэдс рис.10. Сопротивление в этот момент замедляет свое падение и стремится к удельному сопротивлению обычного поликристаллического образца.

На рис.11 и рис.12 представлены зависимости удельного сопротивления на различных стадиях отжига плёнки  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{MnSi}_{2.2}$ . Начальные этапы отжига характеризуются последовательным ростом сопротивления от стадии к стадии, на последних этапах, наоборот, происходит уменьшение сопротивления по мере отжига. Всё это указывает на изменение природы проводимости и образование перколяционного кластера.

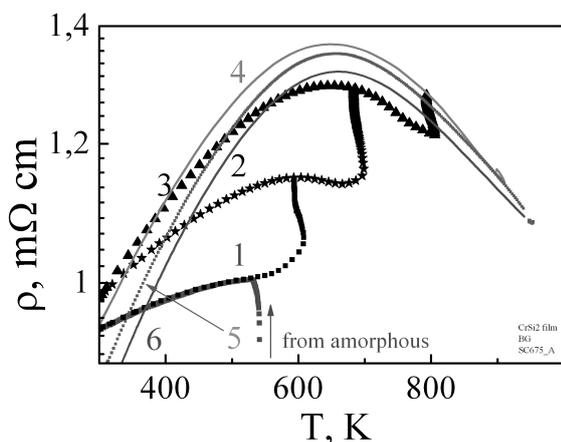


Рис. 11: Температурные зависимости термоэдс (S) и удельного сопротивления ( $\rho$ ) тонкой 100 нм плёнки  $\text{CrSi}_2$ . Скорость нагрева 5 К/мин. Начиная со стадии 4 происходит уменьшение сопротивления относительно предыдущих этапов, что указывает на появление перколяционного кластера.

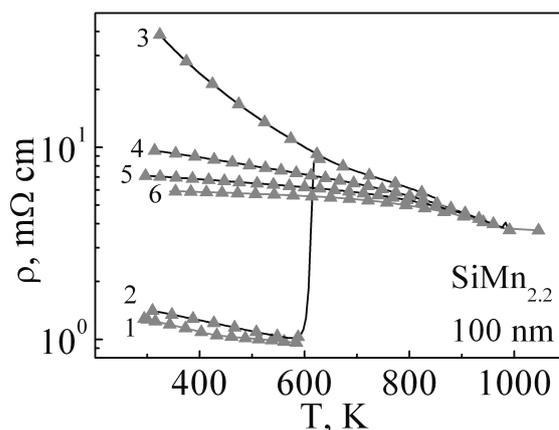


Рис. 12: Температурные зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) 100 нм плёнки  $\text{MnSi}_{2.2}$ . Скорость нагрева 5 К/мин. Начиная со стадии 3, происходит уменьшение сопротивления относительно предыдущих этапов, что указывает на появление перколяционного кластера.

В четвёртой главе представлены результаты анализа транспортных свойств силицидов хрома и марганца в различных состояниях для разных составов. Образцы  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  были получены на стеклянной, керамической и окисленной кремниевой подложках. Образцы на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  имели толщины 21 нм, 41 нм, 100 нм, 208 нм.

Как видно из рис.13 характер удельного сопротивления и термоэдс тонкоплёночных образцов, а также наличие характерных участков и температур в ходе отжига не зависят от типа подложки. Плёнка на керамической подложке имеет более высокие значения сопротивления по сравнению с остальными об-

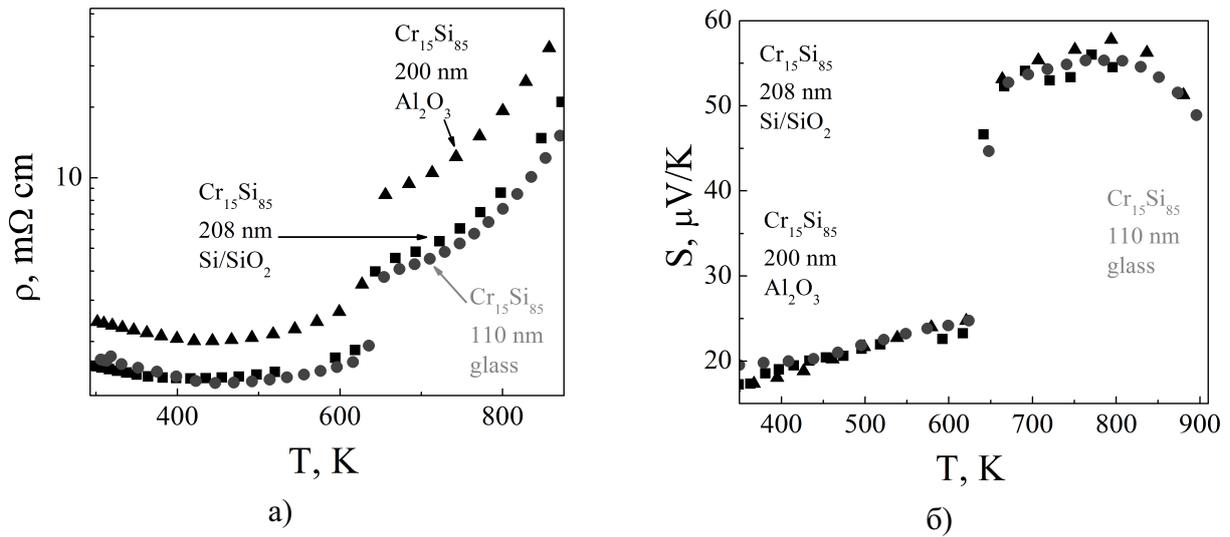


Рис. 13: Температурные зависимости а) удельного сопротивления ( $\rho$ ) и б) термоэдс плёнок  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  на различных подложках.

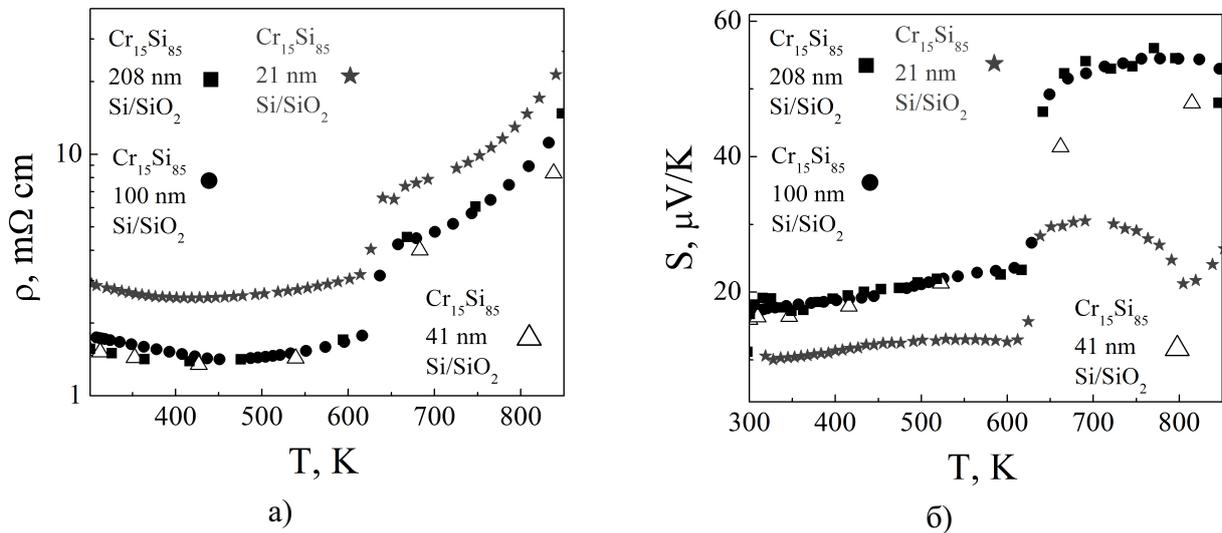


Рис. 14: Температурные зависимости а) удельного сопротивления ( $\rho$ ) и б) термоэдс плёнок  $\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.85}$  различной толщины на подложке  $\text{Si/SiO}_2$ . Скорость нагрева образцов 10 К/мин.

разцами из-за наибольшей шероховатости поверхности среди представленных подложек.

На рис.14 представлены температурные зависимости удельного сопротивления и термоэдс для плёнок разной толщины на  $\text{Si/SiO}_2$  подложке. Зависимости  $\rho(T)$  для всех образцов имеют один и тот же характер и близкие значения. Плёнка с толщиной 21 нм имеет более высокие значения удельного сопротивления и более низкие значения термоэдс по сравнению с остальными образцами. Данное отличие может быть связано с размерными эффектами. В данном случае длина свободного пробега носителей заряда становится соизмерима с толщиной плёнки.

Полученные данные рис.13 и рис.14 указывают на то, что толщина образцов и их взаимодействие с подложкой не оказывают существенного влияния

на механизмы проводимости, рассеяния, появления и роста нанокристаллической фазы при толщинах больше  $\sim 40$  нм.

Аморфная фаза в исходном состоянии в области низких температур 200-400 К имеет типичные для всех изучаемых составов температурные зависимости термоэдс  $S$  и удельного сопротивления  $\rho$  рис.4.

В ходе сопоставления результатов измерения транспортных свойств образцов с известными в литературе, было обнаружено, что проводимость аморфной фазы для данных плёнок совпадает с характером и близка по величине проводимости некоторых аморфных металлических сплавов и жидких металлов. В таких веществах проводимость определяется не концентрационной зависимостью от температуры, а подвижностью или длиной свободного пробега. Модель для описания проводимости в таких веществах предполагает, что рассматриваемый вырожденный электронный газ рассеивается на центрах, которым можно приписать некоторое сечение рассеяния  $I(\theta)$ , где  $\theta$  - угол под которым происходит рассеяние. В случае аморфных и жидких металлов, в которых основным механизмом рассеяния является рассеяние на структурном беспорядке, Фабер и Займан получили в рамках борновского приближения следующее выражение для удельного сопротивления [16]:

$$\rho \sim \int_0^{2k_F} \frac{I(q)W(q)q^3}{4k_F^4} dq \quad (2)$$

где  $q = k' - k$  разница волновых векторов до и после столкновения. Поскольку сечение рассеяния  $I(q)$  слабо зависит от температуры, то основной вклад в температурную зависимость удельного сопротивления даст характер температурной зависимости структурного фактора  $W(q)$ . Как видно из выражения (2) основной вклад в интегральное значение дают максимальные значения изменения импульса  $q$  при рассеянии ( $W(q)q^3$ ). Максимальным значением  $q$  является  $2k_F$ , т.е. случай обратного рассеяния. Из этого следует, что температурная зависимость всего интегрального выражения определяется температурной зависимостью интегральной суммы парциальных вкладов структурной функции для значений  $q$  близких к  $2k_F$ .

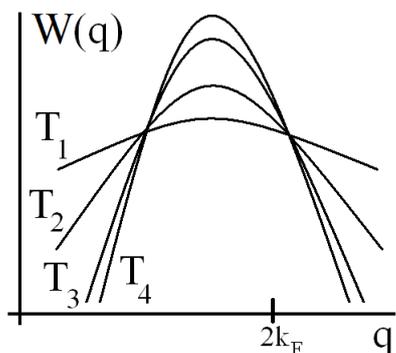


Рис. 15: Температурная зависимость структурной функции  $W(q)$   $T_4 < T_3 < T_2 < T_1$  [17].

Поскольку рассеяние электронов в жидких металлах аналогично рассеянию нейтронов в жидкостях, структурную функцию  $W(q)$  можно получить экспериментально в опытах по рассеянию нейтронов. В качестве примера рис.15 [17] показывает  $W(q)$  жидкого свинца, полученную по рассеянию нейтронного пучка. Из рисунка видно, что если  $q = 2k_F$  нахо-

дится в области максимума, где происходит падение значений  $W(q)$  с температурой, то сопротивление будет уменьшаться с ростом температуры.

В случае изучаемых плёнок, можно предположить, что значения  $q = 2k_F$  будут находиться именно в области максимума зависимости  $W(q)$ .

Термоэдс металлов описывается выражением

$$S = \left( \frac{\pi^2 k}{3 e} \frac{kT}{E_F} \right) \xi \quad (3)$$

где

$$\xi = \left[ \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln E)} \right]_{E=E_F}$$

Типичные значения полученных термоэдс на аморфных плёнках не более 30 мкВ/К.

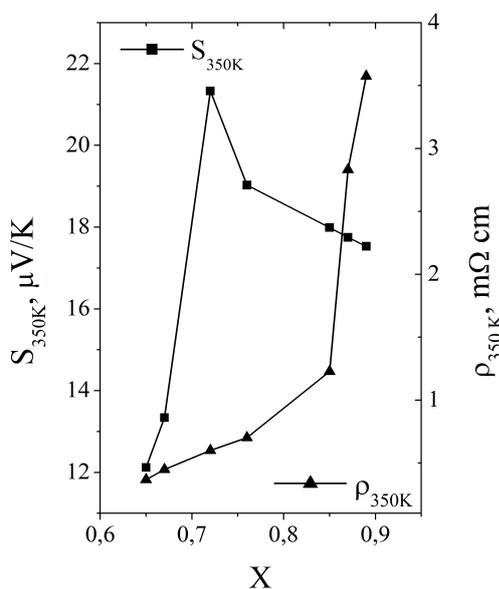


Рис. 16: Зависимость удельного сопротивления и термоэдс аморфной фазы плёнок различного состава при температуре 350 К.

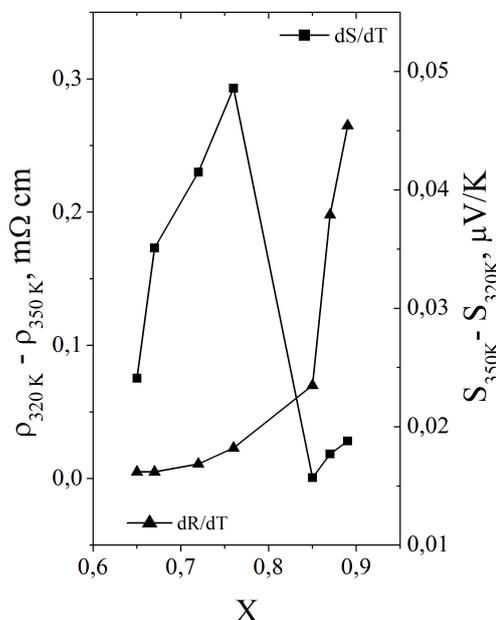


Рис. 17: Зависимость производной удельного сопротивления и термоэдс аморфной фазы плёнок различного состава в интервале 320-350 К.

В ходе работы было установлено, что в области составов  $x > 0.76$  наблюдается резкий рост сопротивления рис.16 и падение термоэдс с увеличением содержания Si. Кроме того, в этой области составов значительно вырастает не только значение сопротивления, но и резко усиливается его температурная зависимость рис.17. Всё это может говорить о том, что в этой области составов уровень Ферми оказывается в области с локализованными состояниями и вклад в сопротивление начинают оказывать активационные процессы переброса носителей заряда с локализованных уровней в свободную зону. Значения удельного сопротивления остаются достаточно низкими для аморфных

полупроводников, но уже достаточно велики для аморфных металлов, поэтому уровень Ферми должен лежать неглубоко в хвостах плотности состояния.

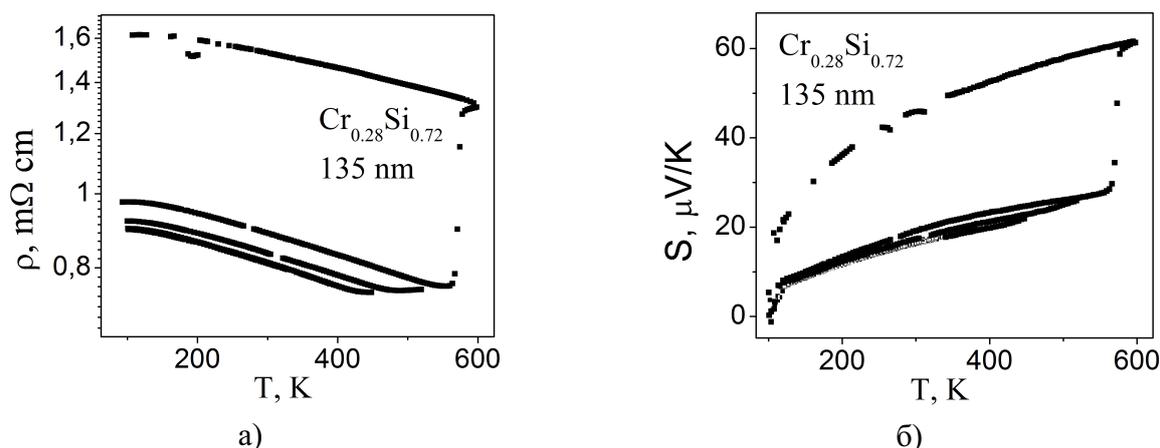


Рис. 18: Температурные зависимости а) удельного сопротивления ( $\rho$ ) и б) термоэдс 135 нм плёнки  $\text{Cr}_{0.28}\text{Si}_{0.72}$  в самом начале кристаллизационных процессов. Скорость нагрева образцов 5 К/мин.

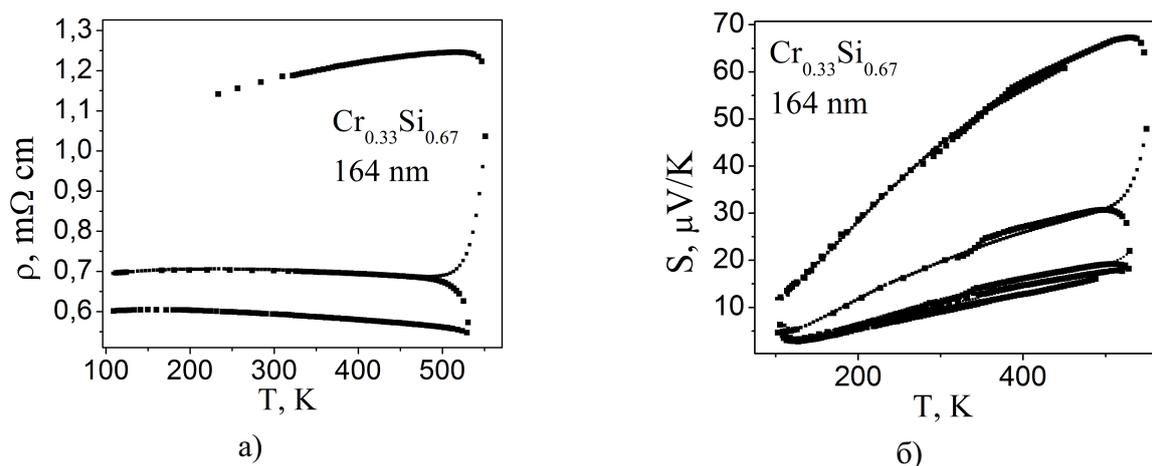


Рис. 19: Температурные зависимости а) удельного сопротивления ( $\rho$ ) и б) термоэдс 164 нм плёнки  $\text{CrSi}_2$  в самом начале кристаллизационных процессов. Скорость нагрева образцов 5 К/мин.

Начало кристаллизации сопровождается резким скачком удельного сопротивления и термоэдс на температурных зависимостях рис.6. Анализ температурной зависимости сопротивления образцов в нанокристаллическом состоянии для разных составов показывает, что для составов с избытком кремния хорошо проявляется электрическая изоляция нанокристаллической фазы (1), т.к. характер кривых до и после кристаллизации совпадают рис.18. Это означает, что транспортные свойства композитов на этой стадии кристаллизации определяются рассеянием носителей заряда аморфной матрицы на границах нанокристаллов.

Для образцов стехиометрического состава наблюдается другая картина. Характер кривых температурных зависимостей удельного сопротивления до и

сразу после кристаллизации не совпадают рис.19, что говорит о более слабой изоляции НК фазы. Температурные зависимости транспортных свойств в этом случае определяются как остаточной аморфной матрицей, так и свойствами нанокристаллической фазы.

Процесс появления и роста перколяционного кластера включает в проводимость НК фазу. В этом состоянии термоэдс будет иметь максимальные значения. Термоэдс в нанокристаллическом состоянии при наличии перколяционного кластера можно описать путем учёта трех составляющих: термоэдс аморфной фазы  $S_A$ ; термоэдс  $S_{cs}$  кристаллической фазы  $\text{CrSi}_2$  и термоэдс за счёт рассеяния на НК фазе  $S_{int}$ .

С ростом температуры растёт количество НК фазы, а значит увеличивается число проводящих каналов. Это приводит к уменьшению числа межфазных границ и числа частиц с наноразмерами. Все это приводит к тому, что термоэдс на определенной стадии отжига начинает падать из-за снижения величины  $S_{int}$  рис.10. При дальнейшем отжиге транспортные свойства образцов начинают определяться поликристаллическим состоянием.

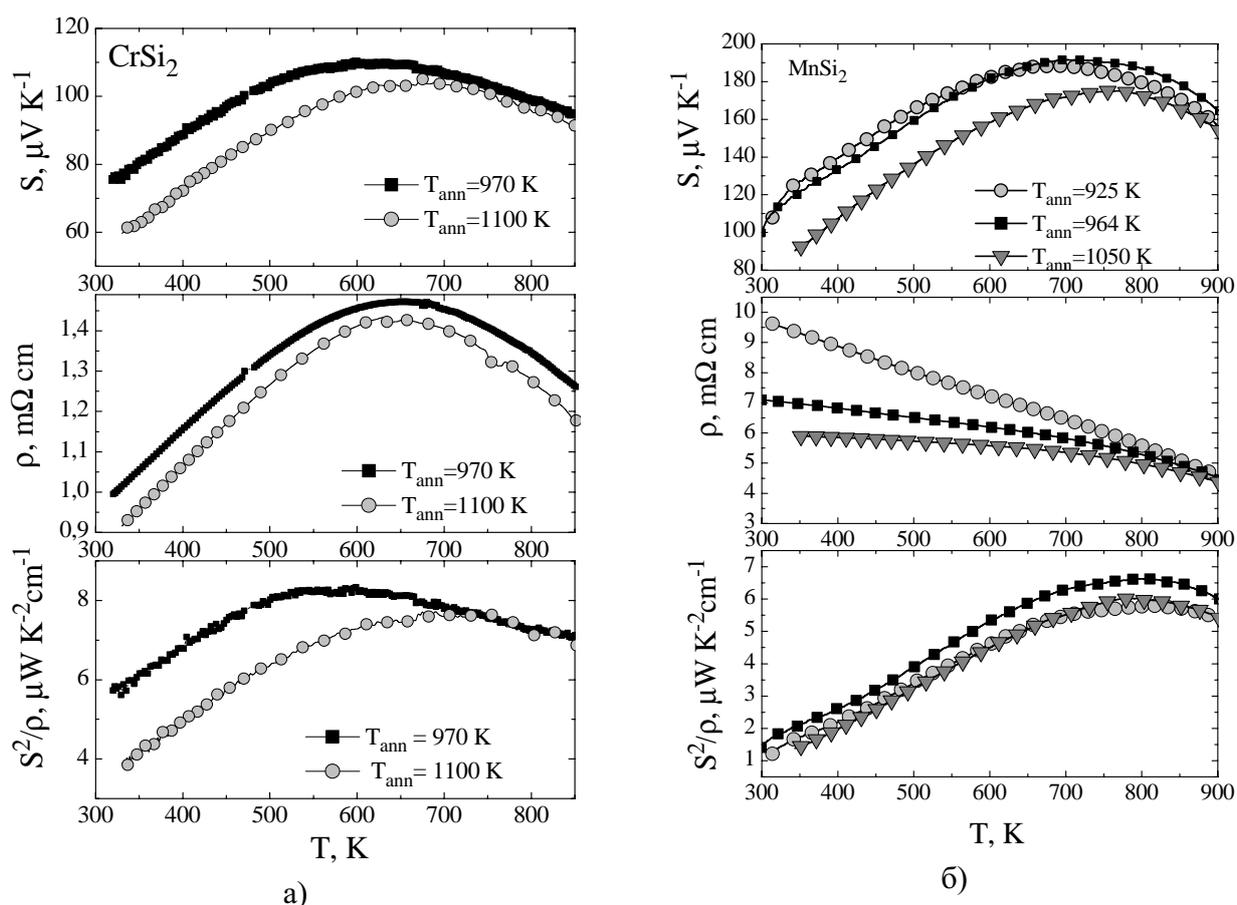


Рис. 20: Температурная зависимость фактора мощности пленок а)  $\text{CrSi}_2$  и б)  $\text{MnSi}_2$  в нанокристаллическом и поликристаллическом состояниях. Скорость нагрева образцов 5 К/мин.

На рис.20 представлены графики температурных зависимостей фактора мощности  $S^2/\rho$  100 нм плёнок  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{MnSi}_2$  в нанокристаллическом и поли-

кристаллическом состоянии. Верхняя кривая на рис.20.а. соответствует охлаждению плёнки после отжига 29 часов при 970 К, нижняя кривая - охлаждению после отжига 5 минут при 1100 К. Кривые на рис.20.б. соответствуют охлаждению после отжига в течение 1 минуты при температурах 925 К, 964 К и 1050 К. Видно, что фактор мощности в нанокристаллическом состоянии выше, чем в поликристаллическом. Удельное сопротивление в нанокристаллическом состоянии выше, чем в поликристаллическом, но благодаря тому, что термоэдс входит в выражение  $S^2/\rho$  в квадрате, фактор мощности в НК состоянии становится выше.

**В заключении** приводятся основные выводы работы, которые также даны в конце каждой главы.

**Библиография** разделена на две части: в первой представлены работы автора, в которых опубликованы основные результаты исследований по теме диссертации, а во второй части приведена цитируемая литература.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что аморфная фаза силицидов хрома и марганца стабильна до температуры 400 К независимо от состава. Проводимость в аморфном состоянии силицидов хрома и марганца осуществляется по делокализованным состояниям. Температурная зависимость удельного сопротивления  $p\text{-Cr}_{1-x}\text{Si}_x$ , для составов  $x < 0.76$ , имеет металлический характер и определяется рассеянием дырок на структурном беспорядке.

2. Установлено, что при  $T = T_{so} \approx 420$  К происходит изменение ближнего порядка в структуре аморфных образцов силицидов хрома и марганца. Данные изменения не фиксируются методами структурного анализа, но хорошо видны на температурных зависимостях транспортных свойств материалов. Данные изменения объясняются тем, что при температуре  $T_{so}$  происходит структурная релаксация в аморфной фазе. Беспорядок системы при этом уменьшается.

3. Впервые установлены температуры нанокристаллизации силицидов хрома в зависимости от состава. Было установлено, что с ростом содержания кремния температура начала кристаллизации увеличивается. Расчёт параметров нуклеации показал, что скорость нуклеации растёт с ростом содержания кремния.

4. Показано, что нанокристаллическое состояние представляет собой аморфную матрицу с заключенными в неё нанокристаллитами с размерами 10-20 нм. На начальной стадии кристаллизации НК фаза электрически изолирована в аморфной матрице за счёт формирования энергетических барьеров на интерфейсах с аморфной матрицей. При этом, степень изоляции НК фазы растёт с ростом содержания кремния. Для образцов близких к стехиометрическому составу данная изоляция проявляется достаточно слабо уже при

комнатных температурах, что связано с низкими энергетическими барьерами между аморфной и нанокристаллической фазой. Независимо от состава можно выделить три стадии эволюции нанокристаллического состояния. 1) Изолированные нанокристаллы в аморфной матрице  $T_{\text{ann}} \approx 550-850$  К. 2) Стадия образования перколяционного кластера  $T_{\text{ann}} > 850$  К. 3) Поликристаллическое состояние  $T_{\text{ann}} > 1000$  К.

5. Установлено, что нанокристаллическая фаза для образцов  $\text{CrSi}_2$  стабильна до 900 К.

6. Впервые экспериментально изучено изменение транспортных свойств силицидов хрома и марганца при последовательном переходе из аморфного в нанокристаллическое и в поликристаллическое состояние. При этом, все состояния были последовательно получены на одном и том же образце. Показано, что в нанокристаллическом состоянии присутствует селективное рассеяние носителей заряда. Экспериментально показано, что фактор мощности в нанокристаллическом состоянии силицидов хрома и марганца превышает фактор мощности в поликристаллических силицидах того же состава. Рост фактора мощности связан с увеличением термоэдс за счёт сильной зависимости амплитуды рассеяния носителей заряда на границах нанокристаллитов от их энергии.

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Burkov A.T., Novikov S.V., Schumann J. Nanocrystallization of Amorphous M-Si Thin Film Composites (M=Cr, Mn) and Their Thermoelectric Properties // AIP Conference Proceedings, 9th European Conference on Thermoelectrics. 2012. V.1449. P.219-222.

2. Solomkin F.Yu., Samunin A.Yu., Zaitsev V. K., Burkov A.T., Novikov S.V., and Gurieva E.A. Thermoelectric properties of hot-pressed  $\text{CrSi}_2$  samples // AIP Conference Proceedings, 9th European Conference on Thermoelectrics. 2012. V.1449. P.179-182.

3. Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К., Новиков С.В., Бурков А.Т., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. Влияние термообработки на структуру и термоэлектрические свойства  $\text{CrSi}_2$ . // ЖТФ. 2011. Т.81. С.147-149.

4. Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н. Область гомогенности и термоэлектрические свойства  $\text{CrSi}_2$ . // ЖТФ. 2013. Т.83. С.141-145.

5. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. Enhancement of thermoelectric properties in nanocrystalline M-Si thin film composites (M = Cr, Mn) // Journal of Alloys and Compounds. 2013. V.557. P.239-243.

Статьи в сборниках и трудах конференций:

6. Соломкин Ф.Ю.; Зайцев В.К.; Суворова Е.И.; Орехов А.С.; Картенко Н.Ф.; Колосова А.С.; Самунин А.Ю.; Бурков А.Т.; Новиков С.В.; Исаченко Г.Н. Структура и термоэлектрические свойства  $\text{CrSi}_2$ , полученного методами низкотемпературного синтеза. // Термоэлектрики и их применения. ФТИ им.Иоффе РАН, 2010, 260-265.

7. Соломкин Ф.Ю.; Зайцев В.К.; Гуриева Е.А.; Самунин А.Ю.; Новиков С.В. Горячее прессование  $\text{CrSi}_2$ , полученного методами низкотемпературного синтеза. // Термоэлектрики и их применения. ФТИ им.Иоффе РАН, 2010, 266-271.

8. Новиков С.В.; Бурков.А.Т.; Шуманн И. Кинетика нанокристаллизации и термоэлектрические свойства пленок  $\text{Si-M}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ ). // Термоэлектрики и их применения. ФТИ им.Иоффе РАН, 2010, 326-331.

9. Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. «Термоэлектрические свойства и структура  $\text{CrSi}_2$ , легированного германием, алюминием и вольфрамом» // Термоэлектрики и их применения. Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.). с.261-265, 2013. ФТИ им.Иоффе РАН, СПб.

10. Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. «Область гомогенности и термоэлектрические свойства  $\text{CrSi}_2$ » // Термоэлектрики и их применения. Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.). с.266-271, 2013. ФТИ им.Иоффе РАН, СПб.

11. Соломкин Ф.Ю., Бурков А.Т., Новиков С.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. «Структура и термоэлектрические свойства сплавов с различным соотношением  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$ » // Термоэлектрики и их применения. Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.). с.272-277, 2013. ФТИ им.Иоффе РАН, СПб

12. Новиков С.В., Бурков А.Т. «Повышение фактора мощности в нанокристаллических  $\text{M-Si}$  тонких пленках ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ )». // Термоэлектрики и их применения. Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.). с.369-373, 2013. ФТИ им.Иоффе РАН, СПб.

Тезисы российских и международных конференций:

13. Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J. «Transport properties of amorphous and nanocrystalline  $\text{Si-M}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ ) thin films composites». // Amorphous and Microcrystalline Semiconductors, 7th International Conference AMS7 2010. 28 июня – 1 июля 2010, Санкт-Петербург, Россия. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сборник трудов, с. 433-434, Санкт-Петербург, 2010

14. Новиков С.В., Бурков А.Т., Шуманн И. «Нанокристаллизация в тонких аморфных пленках  $\text{Si-M}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}$ )». // XI Всероссийская молодежная школа-

семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. 15-21 ноября Екатеринбург. Тезисы докладов, с.100, Екатеринбург, 2010.

15. Новиков С.В., Бурков А.Т., Шуманн И. «Влияние структурного состояния тонких нанокристаллических плёнок на их транспортные свойства» // Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. 25 марта – 1 апреля 2011 Екатеринбург. Материалы конференции. Информационный бюллетень, страницы: 136-137, Екатеринбург, 2011.

16. Новиков С.В., Бурков А.Т. «Влияние нанокристаллизации на термоэлектрические свойства тонких плёнок на основе Cr – Si» // 18 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. 29 марта – 5 апреля 2012 Красноярск. Материалы конференции. Информационный бюллетень, страницы: 151-152, Красноярск, 2012.

17. Новиков С.В., Бурков А.Т. «Термоэлектрические свойства и структурная стабильность аморфных пленок CrSi<sub>2</sub>» // 19 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных. 28 марта – 4 апреля 2013 Архангельск. Материалы конференции. Информационный бюллетень, страницы: 126-127, Архангельск, 2013.

18. Novikov S.V., Burkov A.T. Crystallization and transport properties of amorphous Cr-Si thin film thermoelectric. // Abstracts, 11th European conference on thermoelectric. 2013. P.84.

## Цитированная литература

1. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. 1993. T. 47. C. 12727–12731.
2. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires / Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado [и др.] // NAT. 2008. T. 451, № 7175. C. 163–167.
3. Iqbal Z., Webb A.P., Veprek S. Polycrystalline silicon films deposited in a glow-discharge at temperatures below 250-degrees-C // Applied Physics Letters. 1980. T. 36, № 2. C. 163–165.
4. Kanatzidis Mercuri G. Nanostructured Thermoelectrics: The New Paradigm // Chemistry of Materials. 2010. T. 22, № 3. C. 648–659.

5. Petermann J. The Formation of Microstructures (morphologies) in Ultra-thin Films of Semi-crystalline Polymers // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1991. Т. 69, № 2. С. 84–91.
6. Brahma R., Ghanashyam Krishna M. Interface controlled growth of nanostructures in discontinuous Ag and Au thin films fabricated by ion beam sputter deposition for plasmonic applications // Bulletin of Materials Science. 2012. Т. 35, № 4. С. 551–560.
7. Ion bombardment-induced nanocrystallization of magnetron-sputtered chromium carbide thin films / C. Ziebert, J. Ye, M. Stober [и др.] // Surface&Coatings Technology. 2011. Т. 205. С. 4844–4849.
8. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180, № 8. С. 821–838.
9. Suryanarayana C. Nanocrystalline materials // International Materials Reviews. 1995. Т. 40, № 2.
10. Siegel R.W. Characterization of Nanoparticles and Nanophase Materials // Aerosol Methods and Advanced Techniques for Nanoparticle Science and Nanopowder Technology. Duisburg, Germany: Proceedings European Science Foundation Explorative Workshop, 1993. October 9.
11. Weissmuller J. Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder / под ред. D. L. Bourell. TMS, Warrendale, PA: 1996.
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. "МИР"М., 1974.
13. Nanodispersed Cr<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub> thin films: transport properties and thermoelectric application / J. Schumann, C. Gladun, J.-I. Monch [и др.] // Thin Solid Films. 1994. Т. 246, № 1-2. С. 24–29.
14. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // УФН. 1990. Т. 160, № 9. С. 75–110.
15. Strongly nonlinear electronic transport in Cr-Si composite films / A. T. Burkov, H. Vinzelberg, J. Schumann [и др.] // Journal of Applied Physics. 2004. Т. 95, № 12. С. 7903–7907.
16. Faber T.E., Ziman J.M. // Phil. Mag. 1965. Т. 11, № 153.
17. North D.M., Enderby J.E., Egelstaff P.A. // Journ. Phys. C: Solid St. Phys. 1968. Т. 1. С. 1075.