ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЯ

Н. Л. Гревцов¹, Е. Б. Чубенко¹, В. П. Бондаренко¹, И. М. Гаврилин², А. А. Дронов², С. А. Гаврилов², Д. Л. Горошко³, О. А. Горошко³, Г. С. Римский⁴, К. И. Янушкевич⁴

 ¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: eugene.chubenko@gmail.com
²⁾ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина, 1, 124498, Зеленоград, Москва, Россия
³⁾ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН, ул. Радио, 5, 690041, Владивосток, Россия
⁴⁾ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19,

220072, Минск, Беларусь

Получены термоэлектрические тонкие пленки на основе сплава кремний-германий путем электрохимического осаждения кобальта и германия в мезопористый кремний с последующим быстрым термическим отжигом. Полученные пленки исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Показано, что введение в состав пленок кремний-германия кобальта приводит к повышению коэффициента Зеебека, достигающему –450 мкВ/К при 450 К, и фактора мощности, составляющему 1600–1700 мкВт/(м·K²) при 300 К, что обусловлено образованием кристаллической фазы дисилицида кобальта, влияющей на транспорт носителей заряда в полученных пленках.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; кремний-германий; кобальт; силицид кобальта; электропроводность; коэффициент Зеебека; фактор мощности.

TERMOELECTRIC PROPERTIES OF COBALT CONTAINING SILICON GERMANIUM THIN FILMS

N. L. Grevtsov¹, E. B. Chubenko¹, V. P. Bondarenko¹, I. M. Gavrilin², A. A. Dronov², S. A. Gavrilov², D. L. Goroshko³, O. A. Goroshko³, G. S. Rymski⁴, K. I. Yanushkevich⁴

¹⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Browki str. 6, 220013 Minsk, Belarus
²⁾ National Research University of Electronic Technology, Schokin sq. 1, 124498 Zelenograd, Moscow, Russia
³⁾ Institute for Automation and Control Processes, Far Eastern Branch,

Russian Academy of Sciences, Radio str. 5, 690041, Vladivostok, Russia

⁴⁾ Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, P. Browki str. 19, 220072 Minsk, Belarus Corresponding author: E. B. Chubenko (eugene.chubenko@gmail.com)

Thermoelectric thin films based on silicon-germanium alloy were obtained by electrochemical deposition of cobalt and germanium into porous silicon with subsequent rapid thermal processing. The films were studied by scanning electron microscopy, energydispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry. It was shown that the introduction of cobalt into the silicon-germanium films leads to an increase in the Seebeck coefficient up to $-450 \,\mu\text{V/K}$ at 450 K and a power factor to $1600-1700 \,\mu\text{W/(m·K}^2)$ at 300 K, due to the formation of a crystalline phase of cobalt disilicide, which affects the transport of charge carriers in the obtained films.

Key words: electrochemical deposition; silicon-germanium; cobalt; cobalt silicide; electrical conductivity; Seebeck coefficient; power factor.

введение

Рассеивание тепла является одним из основных источников потерь, приводящих к снижению эффективности производства энергии. Эти потери могут достигать 60 % от общего количества выделяемого тепла [1]. Поэтому создание и совершенствование термоэлектрических материалов, способных преобразовывать тепловую энергию в электричество, является ключевым для решения энергетических и экологических задач.

Полупроводниковый сплав на основе кремния и германия (SiGe) выделяется среди других термоэлектрических материалов отсутствием в его составе дорогих или редких элементов, возможностью легирования для придания электропроводности электронного или дырочного типа, высокой температурой плавления и высокой эффективностью преобразования при энергии повышенных температурах (> 600 °C) [2–4]. Для достижения лучших термоэлектрических характеристик материала необходимо снижать его теплопроводность при одновременном повышении фактора мощности, что является не тривиальной задачей из-за их сложной взаимосвязи, определяемой транспортными и фононными свойствами. Для термоэлектрических материалов на основе сплавов SiGe это может быть достигнуто путем наноструктурирования и введения дополнительных примесей, образующих силициды [5–9]. Показано [10], что введение в состав композитов на основе кремния дисилицида кобальта (CoSi₂) позволяет улучшить их термоэлектрическую эффективность (ZT) на 16%.

Поэтому целью данной работы было улучшение термоэлектрических характеристики материалов на основе SiGe, полученных по разработанной нами ранее методике [11], состоящей в электрохимическом осаждении германия в матрицу мезопористого кремния (мезоПК) с дальнейшим высокотемпературным быстрым термическим отжигом (БТО) путем введения в их состав CoSi₂.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения тонких пленок SiGe использовались пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости КЭС-0,01 (100), в приповерхностной области которых методом электрохимического анодирования при плотности тока 70 мА/см² в 9%-м водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты формировался слой мезоПК толщиной 1,8 мкм. В полученную матрицу мезоПК электрохимическим методом при катодной плотности тока 65 мА/см² осаждался кобальт из сульфатного раствора. Для формирования CoSi₂ при температуре 850 °C в течение 30 с проводилось БТО в инертной атмосфере аргона.

В полученный материал электрохимическим методом при плотности тока 4 мА/см² в течение 60 мин при температуре 80 °C осаждался германий. Затем проводился вторичный БТО при 950 °C в течение 30 с также в инертной атмосфере. Такой образец далее обозначен как SiGe:Со. Для сравнения характеристик был также подготовлен образец пленки SiGe без кобальта (далее обозначен как SiGe).

Морфология и элементный состав образов исследовался на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4800, оснащенном спектрометром Bruker QUANTAX 200, обеспечивающим проведение энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образов. Рентгеновские дифрактограммы были сняты на дифрактометре ДРОН-3М. Полученные с его помощью результаты были проанализированы при помощи базы данных ICDD. Измерение коэффициента Зеебека осуществлялось в температурном диапазоне 80–450 К на установке Cryotel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные фотографии поверхности и поперечного скола полученных образцов показывают, что независимо от присутствия кобальта на поверхности подложки после проведения БТО образуется сплошная пленка (рис. 1). Интерфейс между пленкой и подложкой хорошо виден на представленных изображениях поперечного скола образцов. Он имеет достаточно развитую поверхность. Средняя толщина пленок составляет 1–1,5 мкм. Внешняя поверхность пленок имеет микрорельеф, высота которого достигает 200–500 нм.



Рис. 1. Фотографии поверхности и поперечного скола образцов пленок, полученных после БТО ПК с осажденным электрохимическим методом германием. Масштаб на всех изображениях одинаковый

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии концентрация германия в приповерхностной пленке сплава в образце SiGe немного превышает концентрацию кремния. В образце SiGe:Со концентрация германия меньше по всей глубине слоя сплава. Концентрация кобальта максимальна в приповерхностной области и далее снижается до 1 ат.%.

В соответствии с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 2) в процессе изготовления образца SiGe:Со БТО после осаждения кобальта приводит к формированию фазы CoSi₂, присутствие которой определяется по появлению рефлексов на углах отражения $2\theta = 28,99^{\circ}$ и $48,18^{\circ}$, сиротствующих отражению от плоскости (111) и (220) CoSi₂. Положение рефлексов слегка отклонятся от нормально ($28,81^{\circ}$ и $47,92^{\circ}$), что может быть обусловлено механическими напряжениями, величина которых не превышает 0,5 %.

Рефлекс на $2\theta = 44,05^{\circ}$ указывает на присутствие металлического кобальта в полученных структурах даже после осаждения германия и повторного БТО. Интенсивный рефлекс на угле отражения $32,85^{\circ}$ относится к отражению от кристаллической плоскости (200) подложки монокристаллического кремния. После электрохимического осаждения германия и повторного БТО на дифрактограммах появляется два дополнительных рефлекса на $2\theta = 27,31^{\circ}$ и 28,06°. Они связаны с отражением от плоскостей (111) германия и (111) сплава SiGe. Постоянная решетки сплава, рассчитанная по положению данного рефлекса равна 0,5503 нм, что соответствует концентрации германия в пленки около 34 ат.% [12, 13].



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов, включая различные этапы их изготовления

Таким образом, полученные пленки сплава можно отнести к поликристаллическим. Пленка SiGe:Со включает в свой состав частицы металлического кобальта, CoSi₂ и остаточного германия.

Результаты измерения температурного поведения электрофизических и термоэлектрических характеристик образцов, включая исходную подложку монокристаллического кремния, приведены на рис. 3.

Удельное сопротивление сформированных пленок сплава выше, чем у исходной подложки во всем исследованном температурном диапазоне от 80 до 450 К. Наибольшим сопротивлением обладает образец SiGe:Co. Увеличение удельного сопротивления образца SiGe:Co связано с влиянием отдельных атомов кобальта, которые могут присутствовать в пленке по данным рентгеновской дифрактометрии. Они могут служить в качестве ловушек для свободных носителей заряда, снижая их концентрацию в пленке [14].

Коэффициент Зеебека напротив, выше у пленок SiGe и SiGe:Со по сравнению с подложкой. Его величина отрицательна, что указывает на электронный тип электропроводности полученных пленок, унаследовавших его от исходной подложки, легированной сурьмой. Максимальное достигнутое значение коэффициента Зеебека составляет –450 мкВ/К для SiGe:Со при температуре 450 К, что в два раза превышает значение этого коэффициента у исходной подложки, равного при той температуре – 271 мкВ/К. У пленки SiGe:Со также достигается наибольшая величина фактора мощности, достигающего 1600–1700 мкВт/(м·К²) при комнатной температуре.



Рис. 3. Температурные зависимости электрофизических и термоэлектрических характеристик полученных образцов: *a* – удельного сопротивления; *δ* – фициента Зеебека; *в* – фактора мощности

Рост коэффициента Зеебека для образца пленки SiGe:Со по сравнению с исходной подложкой и SiGe может быть связано с эффектом фильтрации энергии носителей заряда, приводящему к сильному рассеиванию носителей с низкой энергией на границах частиц SiGe, CoSi₂ или Co, образующих полупроводниковую пленку SiGe:Co [13, 15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в сплав SiGe, полученный электрохимическим осаждением германия в мезоПК с последующим БТО, кобальта позволяет получить структуры, демонстрирующие более высокий коэффициент Зеебека и фактор мощности в температурном диапазоне от 200 до 450 К по сравнению с исходной подложкой монокристаллического кремния и SiGe. Это обеспечивается за счет эффекта фильтрации энергии носителей на границах зерен SiGe/CoSi₂. В полученных структурах SiGe:Со коэффициент Зеебека достигает –450 мкВ/К при 450 К, что в два раза превышает его значения для исходной подложки при данной температуре, а фактор мощности составляет 1600–1700 мкВт/(м·K²) при комнатной температуре. Таким образом, показано, что разработанный подход позволяет получать тонкие пленки материалов на основе сплава SiGe, демонстрирующие хорошие термоэлектрические свойства.

Данное исследование было выполнено при поддержке гранта РНФ (№ 20-19-00720, https://rscf.ru/project/20-19-00720/).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- 1. Henry, A. Five thermal energy grand challenges for decarbonization / A. Henry, R. Prasher, A. Majumdar // Nat Energy. 2020. Vol. 5. P. 635–637.
- 2. Cook, B. Silicon-Germanium: the legacy lives on / B. Cook // Energies. 2022. Vol. 15. P. 2957.
- Zhang, X. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity / X. Zhang, L.-D. Zhao // Journal of Materiomics. – 2015. – Vol. 1. – P. 92–105.
- 4. Thermoelectrics: fundamentals, materials selection, properties, and performance / N.M. Ravindra [et al.]. Cham: Springer, 2019. 135 p.
- «Nanoparticle-in-Alloy» approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo [et al.]. // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – P. 711–715.
- Comparison of thermoelectric properties of nanostructured Mg₂Si, FeSi₂, SiGe, and nanocomposites of SiGe–Mg₂Si, SiGe–FeSi₂ / A. Nozariasbmarz [et al.]. // APL Materials. – 2016. – Vol. 4. – P. 104814.

- 7. Burkov, A.T. Silicide thermoelectrics: materials for energy harvesting / A.T. Burkov // Physica Status Solidi (a). 2018. Vol. 215. P. 1800105.
- Zamanipour, Z. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk Si_{0.8}Ge_{0.2} alloy with Si_{0.8}Ge_{0.2} composites embedded with CrSi₂ nano-inclusisons / Z. Zamanipour, D. Vashaee // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. – P. 093714.
- 9. Influence of in situ formed MoSi₂ inclusions on the thermoelectrical properties of an *N*-type silicongermanium alloy / K. Favier [et al.]. // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 64. – P. 429–442.
- Thermoelectric properties of Si/CoSi₂ sub-micrometer composites prepared by melt-spinning technique / J. Xie [et al.]. // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 205107.
- A new approach for producing of film structures based on Si_{1-x}Ge_x / I.M. Gavrilin [et al.]. // Materials Letters. – 2022. – Vol. 313. – P. 131802.
- Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // Z. Physik. – 1921. – Vol. 5. – P. 17–26.
- Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300°K / J.P. Dismukes [et al.]. // Journal of Applied Physics. – 1964. – Vol. 5. – P. 2899–2907.
- Sze, S.M. Physics of semiconductor devices / S.M. Sze, K.K. Ng. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. – 512 p.
- Faleev, S.V. Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nanoinclusions / S.V. Faleev, F. Léonard // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 214304.
- Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states / J.P. Heremans [et al.]. // Science. – 2008. – Vol. 321. – P. 554–557.

УМЕНЬШЕНИЕ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ СВЕТОДИОДНЫХ ЛАМП, СВЯЗАННОЙ С НЕСТАБИЛЬНОСТЬЮ ПОДВОДИМОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ

А. Л. Гурский¹, Н. В. Машедо²

 ¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: gurskii@bsuir.by
²⁾ ОАО «Испытания и сертификация бытовой и промышленной продукции «БЕЛЛИС», ул. Красная, 8, 220029, Минск, Беларусь, e-mail: mikalai@bellis.by

Предложена методика уменьшения влияния систематической погрешности измерений величины полного светового потока светодиодных ламп в процессе их старения из-за нестабильности подводимой электрической мощности в процессе измерений. Показано, что применение этой методики позволяет уменьшить разброс экспериментальных данных. Это, в свою очередь, влияет на результаты прогнозирования ресурса ламп, позволяя повысить точность прогнозирования, а также способствует более точному описанию динамики процессов деградации активных сред светодиодных ламп.

Ключевые слова: светодиодная лампа; ресурс; деградация; систематическая погрешность; световой поток; нестабильность; аппроксимация; прогнозирование.