

УДК 621.315.592

Принципы получения соединений халькогенидов элементов первой группы и тонких пленок с заданными свойствами на их основе

Д. Г. Мустафаева

Проведен анализ диаграмм состояния систем элементов первой и шестой групп периодической системы, используемых в устройствах термоэлектрических преобразователей. Показано, что получение тонких пленок соединений исходного состава связано со значительными трудностями. В работе исследовано получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, произведены выбор и отработка метода нанесения соответствующей пленки, позволяющего сохранить в пленке эти термоэлектрические свойства.

PACS: 73.61.Le

Ключевые слова: пленка, свойства, эффективность, соединения, режим, термообработка, испарение, состав, подложка.

Введение

К материалам для термоэлектрических преобразователей предъявляются достаточно высокие требования, которые определяются их требуемыми параметрами и свойствами, а также диктуются эксплуатационными параметрами готовых приборов [1—3]. Выходные параметры указанных преобразователей определяются свойствами их чувствительных элементов, которые, в свою очередь, существенно зависят от свойств сплавов, из которых они изготовлены.

Дальнейшее повышение эффективности преобразования возможно при применении материалов, имеющих более высокое значение коэффициента термоЭДС α , а также большую электропроводность σ и малую теплопроводность χ . Параметры вещества, входящие в эффективность преобразования $Z(\alpha, \sigma, \chi)$ определяются концентрацией свободных электронов или дырок.

Целью данной работы является поиск и получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, а также отработка метода нанесения соответствующей пленки, позволяющего сохранить в пленке эти термоэлектрические свойства.

Получение соединений с заданными свойствами

При выборе материалов для чувствительных элементов пленочных преобразователей необходимо учитывать следующие основные требования:

- значение коэффициента термоЭДС α должно быть как можно больше;
- характеристика зависимости термоЭДС от температуры должна быть близкой к линейной в рабочем диапазоне температур;
- испаряемый материал должен обладать способностью испаряться в вакууме с образованием на подложке механически прочных стабильных слоев.

Как известно, при использовании в ветвях термоэлементов металлов или металлических сплавов не могут быть достигнуты достаточно высокие значения термоэлектрической добротности и КПД преобразования, поскольку коэффициент термоЭДС у таких материалов незначительный, а изменения электропроводности и коэффициента теплопроводности из-за постоянства числа Лоренца не могут существенно изменять значение термоэлектрической эффективности. Поэтому применение сплавов позволяет в большей степени управлять термоэлектрическими параметрами материалов [4], в т. ч. реализовать условия, при которых их соотношение приводит к достижению максимума термоэлектрической эффективности:

Выражение для эффективности преобразования Z можно записать в следующем виде

$$Z = f(\mu^*, \beta_Z, r),$$

где введен безразмерный параметр

$$\beta_Z = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \frac{\mu_0}{\chi_\Phi} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{5/2}.$$

В этих выражениях использованы следующие обозначения: h — постоянная Планка; m^* — эффективная масса электрона; μ^* — химический потен-

Мустафаева Джамиля Гусейновна, доцент.
Северо-Кавказский институт горного дела и металлургии
(Государственный технологический университет).
Россия, 362021, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44.
E-mail: dzhamilya79@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2015 г.

© Мустафаева Д. Г., 2015

циал; r — фактор рассеяния; k_0 — постоянная Больцмана; χ_ϕ — фононная составляющие теплопроводности; e — заряд электрона; m_0 — масса свободного электрона; T — температура; μ_0 — подвижность носителей заряда, которая зависит от выбранного материала.

При фиксированной температуре значением Z можно управлять путем изменения уровня химического потенциала, подвижности носителей заряда, эффективной массы и фактора рассеяния r , зависящего от механизма рассеяния носителей заряда.

Оптимальные значения Z достигаются соответствующим выбором химического потенциала, которым, в свою очередь, можно управлять, изменяя концентрацию носителей заряда (легированием, отклонением от стехиометрии). Для каждого β_Z существует μ^* , при котором термоэлектрическая добротность достигает максимального значения, а также соответствующим выбором оптимальной концентрации носителей заряда n_{opt} могут быть достигнуты максимальные для данного материала значения добротности.

Проведенные исследования показывают, что оптимальная концентрация, при которой достигается максимальное значение термоэлектрической добротности халькогенидов меди, составляет $4 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Для определения концентрации носителей был использован метод, основанный на измерении коэффициента термоЭДС [5—8]. ТермоЭДС зависит от механизма рассеяния, концентрации носителей и температуры. По измеренному значению термоЭДС, учитывая рассеяние на акустических колебаниях атомов кристаллической решетки, определяют приведенный химический потенциал μ^* , а по известным значениям μ^* уже определяют концентрацию носителей.

По измеренным значениям электропроводности и термоЭДС (в приближении рассеяния на акустических колебаниях кристаллической решетки) определяют электронную составляющую теплопроводности.

Анализ диаграмм состояния систем элементов первой и шестой групп показывает, что в системах $A_{2-x}^I B^{VI}$ имеются конгруэнтно плавящиеся соединения типа $A_2 B^{VI}$, обладающие максимальной температурой среди других соединений систем. При этом можно сделать следующие выводы.

– Соединения $A_{2-x}^I B^{VI}$ кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и изменение температур фазовых переходов в зависимости от состава довольно значительно в области гомогенности. Это свидетельствует о наличии в системах эле-

ментов первой и шестой групп фаз переменного состава $A_{2-x}^I B^{VI}$.

– Наличие большого числа полиморфных превращений, количество которых увеличивается в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ связано с кристаллохимической перестройкой атомов в подрешетках металла. Наличие нестехиометрических фаз переменного состава $A_{2-x}^I B^{VI}$ является типичным для группы $A^I B^{VI}$ и обусловлено собственной дефектностью соединений.

– Изменение модификации $A^I B^{VI}$ с ростом температуры свидетельствует о переходе от низкосимметричных орторомбических, тетрагональных, моноклинных и гексагональных форм к высокосимметричной кубической форме при высоких температурах. Это указывает на большое сходство высокотемпературных модификаций $A^I B^{VI}$ и, очевидно, также связано с перестройкой атомов.

– С ростом молекулярного веса соединений в ряду $Cu - S \rightarrow Cu - Se \rightarrow Cu - Te$ температуры плавления $Cu_2 B^{VI}$ уменьшаются. Это должно свидетельствовать об уменьшении сил межатомного взаимодействия и может быть связано с металлизацией химической связи при анионном замещении на более тяжелый элемент.

– Области гомогенности в $Cu_{2-x} B^{VI}$ сдвинуты от стехиометрического состава в сторону избытка халькогена, и при комнатных температурах наблюдается тенденция к уширению области гомогенности в анионном ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$. Это может быть связано с различной степенью заполнения тетраэдрических пустот атомами меди, т. е. с изменением степени дефектности подрешетки металла. С ростом температуры области гомогенности для $Cu_{2-x} B^{VI}$ увеличиваются. Увеличение области гомогенности в ряду $Cu_2 S \rightarrow Cu_2 Se \rightarrow Cu_2 Te$ может быть обусловлено изменением в электроотрицательности атомов и связано с увеличением металличности.

– Для областей гомогенности всех соединений $A_{2-x}^I B^{VI}$ можно отметить изменение температур полиморфных превращений в зависимости от отклонений от стехиометрии, причем наблюдается тенденция к росту температур фазовых переходов при анионном замещении халькогена в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

– Наличие нескольких областей гомогенности, полиморфизм и изменение температур полиморфных превращений для соединений $A_{2-x}^I B^{VI}$ в зависимости от отклонений от стехиометрии указывает на сильную зависимость электрофизических свойств от состава. Характер зависимости свойств коррелируется с изменением кристалло-

химической структуры и характера химической связи в них.

Анализ диаграмм состояния систем медь—халькоген показывает, что соединения $A_2^I B^{VI}$ кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, при этом в системах CuB^{VI} образуются полупроводниковые фазы переменного состава $Cu_{2-x}B^{VI}$ с односторонне смещенной в сторону избытка халькогена областью гомогенности.

В связи с тем, что халькогениды меди являются сильно разупорядоченными полупроводниками, для исследования их свойств и возможных применений методически оправдано использование поликристаллических образцов.

Поликристаллические образцы соединений халькогенидов меди получают непосредственным сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов для синтеза образцов используют медь, серу, селен марки ОСЧ и теллур марки ТА-I, очищенный после двукратной возгонки в вакууме.

Следует отметить трудность получения соединения необходимого состава из-за летучести халькогенов и возникновения собственной дефектности.

Методология получения полупроводниковых соединений $A_2^I B^{VI}$ определяется следующими особенностями:

- высокой летучестью халькогена;
- сильной испаряемостью и диссоциацией соединения при температуре плавления.

Учитывая вышеприведенные обстоятельства, синтез исходных соединений проводили в запаянных откаченных кварцевых ампулах. Перед использованием ампулы тщательно травились, промывались дистиллированной водой и спиртом.

Ампула, загруженная шихтой соответствующего состава, откачивается до давления $1,33 \times 10^{-2}$ Па и затем запаивается. Запаиваемую ампулу помещают в печь и нагревают до температуры, превышающей температуру плавления синтезируемого соединения на несколько десятков градусов. Подъем температуры производится медленно, с часовыми выдержками при температурах начала реакции между исходными компонентами.

Спектральный анализ наличия остаточных примесей показал, что синтезированные кристаллы имеют концентрацию примесей $< 10^{17}$ см⁻³, тогда как концентрация носителей заряда составляет 10^{18} — 10^{21} см⁻³. Это дает основание считать, что для таких дефектных соединений, как $A_2^I B^{VI}$, остаточные примеси практически не влияют на их физические свойства.

Исследуемые фазы представляют собой соединения переменного состава, электрофизические свойства которых в сильной степени зависят от состава, так как структура соединений переменного состава определяет их свойства, и небольшие структурные изменения в пределах области гомогенности приводят к существенным изменениям свойств.

Результаты исследований влияния состава на свойства материалов $A_{2-x}B^{VI}$ при комнатной температуре показывают (см. рис. 1—3), что свойства очень сильно зависят от состава соединений. В частности, электропроводность с отклонением от стехиометрии растет, коэффициент термоЭДС уменьшается, а в то же время коэффициент теплопроводности увеличивается.

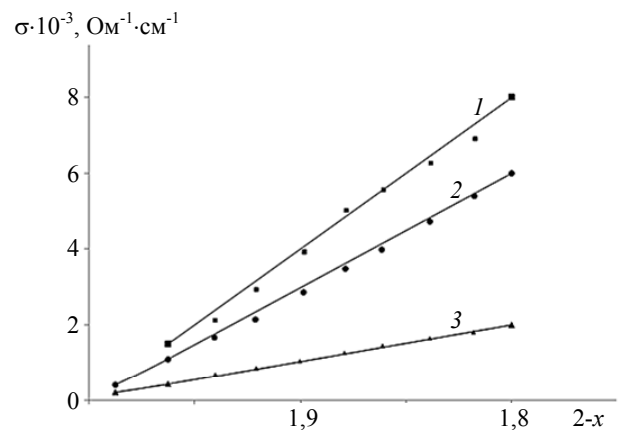


Рис. 1. Зависимости электропроводности от состава для халькогенидов меди: 1 — $Cu_{2-x}Te$; 2 — $Cu_{2-x}Se$; 3 — $Cu_{2-x}S$

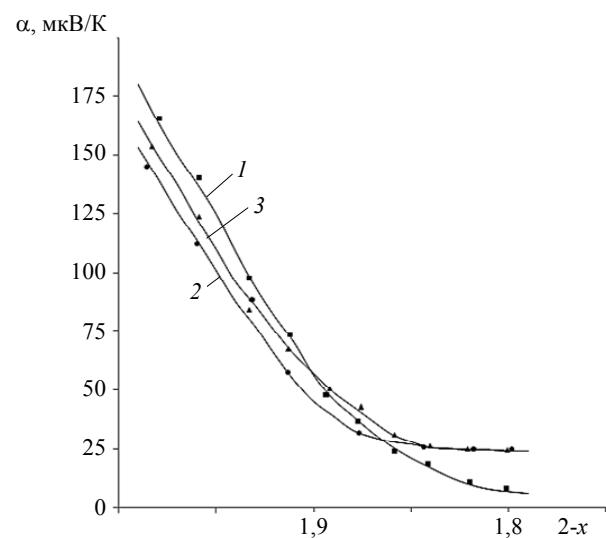


Рис. 2. Зависимости коэффициента термоЭДС от состава для халькогенидов меди: 1 — $Cu_{2-x}Te$; 2 — $Cu_{2-x}Se$; 3 — $Cu_{2-x}S$

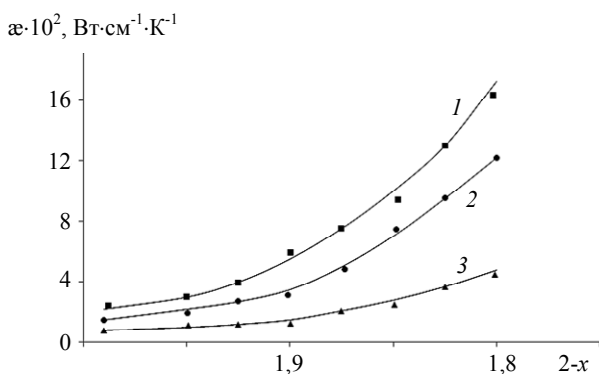


Рис. 3. Зависимости коэффициента теплопроводности халькогенидов меди от состава: 1 — $Cu_{2-x}Te$; 2 — $Cu_{2-x}Se$; 3 — $Cu_{2-x}S$

Термоэлектрическая добротность соединений халькогенидов меди переменного состава убывает по мере увеличения концентрации носителей заряда выше оптимальной, что обусловлено убыванием его термоЭДС и увеличением общей теплопроводности.

Термоэлектрическая добротность достигает максимального значения при отклонении от стехиометрии соответствующих составов $Cu_{1,96}B^{VI}$, для селенида меди при составе $Cu_{1,98}Se$. Значение добротности при оптимальном составе увеличивается 1,4 раза по сравнению со значением добротности при стехиометрическом составе.

Получение тонких пленок с заданными свойствами

Важнейшей задачей при создании тонкопленочных преобразователей является получение материалов с хорошими термоэлектрическими свойствами, выбор и отработка режима нанесения пленки, позволяющие воспроизводить эти свойства на пленке.

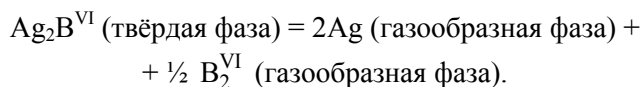
Правильно выбранный материал подложки позволяет повысить устойчивость к воздействию разнородных дополнительных нагрузок. В процессе изготовления преобразователей подложка должна быть совместима как с процессом получения, так и с материалом пленки, т. е. должны обеспечиваться минимальная разница температурных коэффициентов линейного расширения и сходство их температурных зависимостей. В качестве подложки для пленочных преобразователей необходимо применять материалы, имеющие малые потери, хорошие вакуумные свойства, термостойкость и механическую прочность.

При создании тонкопленочных преобразователей к трудностям, которые встречаются при выборе материалов с необходимыми свойствами, добавляются специфические трудности, связанные с воспроизведением параметров соединений исход-

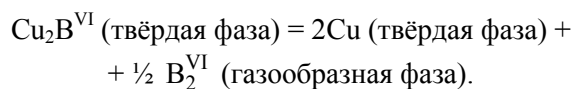
ного материала на пленке. В зависимости от режима нанесения термоэлектрические свойства полученных тонких пленок сильно меняются и могут значительно отличаться от свойств испаряемого материала [9—13].

Обычно неорганические соединения и сплавы испаряются с изменением состава из-за различия давления составляющих паров. Вследствие этого, составы пара и конденсата отличаются от состава исходного материала.

Заметим также, что для бинарных соединений часто наблюдается испарение с диссоциацией. В частности, к таким соединениям относятся халькогениды серебра:



Некоторые соединения испаряются несогласованно, к ним относятся халькогениды меди:



Плёнки халькогенидов меди и серебра исходного состава могут быть получены путём мгновенного и полного испарения порции материала. Для этого навески исследуемого вещества помещают в очищенную молибденовую лодочку и нагревают на ~30 градусов выше их температуры плавления. Испарение производится в вакууме $1,33 \times 10^{-3}$ Па на очищенные стеклянные и ситалловые подложки, поддерживаемые при комнатной температуре, а также на полиамидные подложки.

Полиамидные пленки получали центрифугированием с последующей имидизацией в вакууме на полированной поверхности бронзы, которая в дальнейшем служит основанием для напыления термочувствительных элементов.

Поскольку порошок испаряется практически мгновенно и целиком, то в пространстве над испарителем одновременно будут присутствовать в парообразной фазе компоненты соединения в таком соотношении, в каком они содержатся в соединении, а состав пара, конденсирующегося на подложке, близок к составу исходного материала, другими словами, на поверхности конденсации получается пленка исходного состава. При таком способе испарения уменьшается степень загрязнения пленки материалом испарителя, а также повышается долговечность испарителя благодаря малому времени контакта с испаряемым материалом.

Предварительный разогрев вещества в испарителе проводится до температуры, ниже заметного испарения вещества, в интересах предваритель-

ного обезгаживания испаряемого вещества и уменьшения тепловой инерции испарителя. Затем проводится быстрый нагрев до температуры испарения вещества путём подачи мощного кратковременного импульса тока. При этом величина и длительность импульса выбираются такими, чтобы быстрее произошли нагрев испарителя и взрывное испарение всей порции вещества, помещённого в испаритель. Подобный режим разогрева позволяет сократить время достижения максимальной температуры и исключает возможное расслоение вещества по компонентам в процессе разогрева испарителя. Все это обеспечивает температурный режим, при котором скорость испарения превышает скорость разложения вещества.

Пленки проходят температурную обработку в вакууме непосредственно после напыления, причем они оказываются стабильными и механически прочными. При прогреве пленки её плотность увеличивается. Однако производство удельного сопротивления на плотность термообработанной пленки уменьшается и приближается к величине, соответствующей производству этих параметров для массивного образца.

Зависимость электрофизических свойств пленок от состава от цикла к циклу соответствует свойствам соединений халькогенидов элементов первой группы. Так пленки соединений $\text{Cu}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ состава $\text{Cu}_{1,95}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,9}\text{Te}$, $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ имеют коэффициент термоЭДС 125, 60, 120, 60 мкВ/К соответственно, что хорошо согласуется со значениями для соединений.

Прогрев пленки способствует снятию напряжений. Кроме того, при прогреве пленки удаляются адсорбированные в процессе нанесения газы, а также наблюдается изменение кристаллической структуры, выражающееся в увеличении кристаллов в пленке. Все это приводит к уменьшению удельного электрического сопротивления пленки в результате ее прогрева.

В процессе формирования пленок, получаемых испарением в вакууме, происходит взаимодействие материала испаряемого вещества с атмосферой остаточных газов, причем максимальное взаимодействие, влияющее на свойства пленок, происходит, как правило, на поверхности подложки. Поэтому для снижения концентрации примесей в процессе осаждения пленок необходимо увеличить скорость конденсации.

Заключение

Применение пленочной технологии при создании преобразователей позволяет улучшить параметры и характеристики приборов измерительной техники, в частности, термоэлектрических измерительных устройств. Вследствие этого, важное значение имеет получение тонких пленок соединений и сплавов заданного состава при изготовлении пленочных преобразователей, так как получение пленок соединений исходного состава связано со значительными технологическими трудностями. Трудности получения пленок связаны с тем, что при испарении происходит разделение соединения на отдельные компоненты, испаряющиеся с различными скоростями. Применение пленочной технологии позволяет выполнить элементы преобразователей конструктивно и термически совместимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Рогельберг И. Л., Бейлин В. М.* Сплавы для термопар. — М.: Металлургия, 1983.
2. *Горбачев В. В., Охотин А. С.* Физические свойства некоторых материалов, используемых в полупроводниковой технике. — М., 1975.
3. *Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . — М.: Наука, 1972.
4. Пленочные термоэлементы: Физика и применение / отв. ред. И. С. Лидоренко. — М.: Наука, 1985.
5. *Регель А. Р., Стильбанс Л. С.* // ФТП. 1967. Т. 1. № 11. С. 1614.
6. *Павлов Л. П.* Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. — М.: Высшая школа, 1975.
7. *Батавин В. В.* Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев. — М.: Советское радио, 1976.
8. *Концевой Ю. А.* // Приборы и техника эксперимента. 1965. № 1. С. 5.
9. *Ефимов И. Е., Горбунов Ю. И., Козырь И. Я.* Микроэлектроника. Физические и технологические особенности, надежность. — М.: Высшая школа, 1977.
10. *Франкомб М. Х., Джонсон Дж. Е.* Получение и свойства полупроводниковых пленок. В кн.: Физика тонких пленок. Т. 5. С. 140—244. — М.: Мир, 1972.
11. *Берри Р., Холл П., Гаррис М.* Тонкопленочная технология. — М.: Энергия, 1972.
12. Пленочная микроэлектроника / под ред. Л. Холлэнда. — М.: Мир, 1968.
13. *Чонра К. Л.* Электрические явления в тонких пленках. — М.: Мир, 1972.

Principles of preparing the compounds of chalcogenide elements of the first group and the thin films based on them with desired properties

D. G. Mustafaeva

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)
44 Nikolaeva str., Vladikavkaz, 362021, Russia
E-mail: dzhamilya79@yandex.ru

Received September 7, 2015

Consideration is given to the analysis of the state diagrams for systems of elements in the first and sixth groups of the periodic system. It is shown that getting the thin films of the compounds from the initial composition is associated with considerable technical difficulties. In the work, it is investigated receiving materials with good thermoelectric properties, the selection of a technological mode for applying the film, allowing to reproduce these properties on the film.

PACS: 73.61.Le

Keywords: film, properties, effectiveness, compounds, mode, heat treatment, evaporation, composition, the substrate.

REFERENCES

1. I. L. Rogelberg and V. M. Beilin, *Alloy Materials for Thermocouples* (Metallurgiya, Moscow, 1983) [in Russian].
2. V. V. Gorbachev and A. S. Okhotin, *Physical Features of Semiconductor Materials* (Moscow, 1975) [in Russian].
3. B. M. Gol'tsman, V. A. Kudinov, and I. A. Smirnov, *Semiconductor Thermoelectric Materials on the Bi_2Te_3 Base* (Nauka, Moscow, 1972) [in Russian].
4. *Film Thermoelements*. Ed. by I. S. Lidorenko, (Nauka, Moscow, 1985) [in Russian].
5. A. R. Regel and L. S. Stil'bans, *Semiconductors* **1**, 1614 (1967).
6. L. P. Pavlov, *Methods of Parameters Semiconductor Definition* (Vyssh. Shkola, Moscow, 1975) [in Russian].
7. V. V. Batavin. *Control of Parameters of Semiconductor Materials* (Sov. Radio, Moscow, 1976) [in Russian].
8. Yu. A. Kontsevoi, *Instrum. Exp. Tech.*, No. 1, 5 (1965).
9. I. E. Efimov, Yu. I. Gorbunov, and I. Ya. Kozyr', *Microelectronics* (Vyssh. Shkola, Moscow, 1977) [in Russian].
10. M. H. Frankomb and J. E. Jonson, in *Book: Physics of Thin Films. Vol. 5, pp. 140-244* (Mir, Moscow, 1972) [in Russian].
11. R. Berry, P. Hall, and M. Garris, *Thin-Film Technology* (Energiya, Moscow, 1972) [in Russian].
12. *The Film Microelectronics*. Ed. by L. Holland (Mir, Moscow, 1968) [in Russian].
13. K. L. Chopra, *Electric Phenomena in Thin Films* (Mir, Moscow, 1972) [in Russian].