

Низкотемпературный термоэлектрический материал на основе кремния со встроенными нанокристаллами антимонида галлия

Субботин Е.Ю.¹, Чусовитин Е.А.¹, Чусовитина С.В.¹, Ховайло В.В.²,
Гутаковский А.К.³, Накамура Й.⁴

*Институт Автоматики и Процессов Управления ДВО РАН¹
г. Владивосток, Российская Федерация*

*Национальный исследовательский университет «Московский институт стали и сплавов»²
г. Москва, Российская Федерация*

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова³ СО ДВО РАН
г. Новосибирск, Российская Федерация*

*Высшая школа инженерных наук⁴
г. Осака, Япония*

Горошко Д.Л.¹ - док. физ.-мат. наук

Аннотация. В работе изучены термоэлектрические свойства кремниевых гетероструктур со встроенными нанокристаллами антимонида галлия. Методом твердофазной эпитаксии удалось сформировать массив нанокристаллов антимонида галлия с высокой концентрацией ($2.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$) из тонкой стехиометрической плёнки на Si(111). Образцы сохраняют высокую электропроводность сильнолегированного кремния. В n-плече удалось расширить диапазон максимально значения коэффициента Зеебека и сдвинуть его в область меньших температур. Коэффициент поперечной решёточной теплопроводности при комнатной температуре был существенно снижен: со 150 Вт/(м·К) до 7.8 Вт/(м·К).

Ключевые слова. Кремний, антимонид галлия, гетероструктура, твердофазная эпитаксия, молекулярно-лучевая эпитаксия, термо-ЭДС, теплопроводность, низкотемпературные микро-ТЭГ.

В последнее время большие усилия со стороны исследовательских и технических групп были направлены на разработку и внедрение микро-термоэлектрических преобразователей, которые находят применение в качестве источников питания портативных устройств, медицинских стимуляторов [1], микро-ТЭГ, интегрированных с процессором [2]. Материалы, подходящие для таких преобразователей, имеют высокую эффективность, но они токсичны, дороги и несовместимы с кремниевой технологией. Объёмный монокристаллический кремний имеет $ZT \sim 0.01$ в силу высокой теплопроводности $\sim 150 \text{ Вт/(м·К)}$ [3]. Существенного снижения теплопроводности при сохранении фактора мощности возможно достичь увеличением фононного рассеяния за счёт структурирования кремния. [4,5]

Гетероструктура Si/ нанокристаллы (НК) GaSb/Si была сформирована на монокристаллической подложке Si(111) в сверхвысоковакуумной камере с базовым вакуумом $2 \cdot 10^{-11}$ Торр. Формирование массива НК GaSb происходило методом ТФЭ. При комнатной температуре осадили смесь Ga-Sb в соотношении 1:1 со скоростями осаждения $V_{\text{Sb}} = 3.08 \text{ \AA/мин}$ и $V_{\text{Ga}} = 2 \text{ \AA/мин}$ толщиной 5 \AA . Полученную тонкую плёнку подвергли отжигу при

температурах 200 °C/2 мин и 380 °C/2 мин. Полученный массив НК имеет концентрацию $2.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, средний латеральный размер 15 нм и высоту 1.7 нм (Рис. 1а).

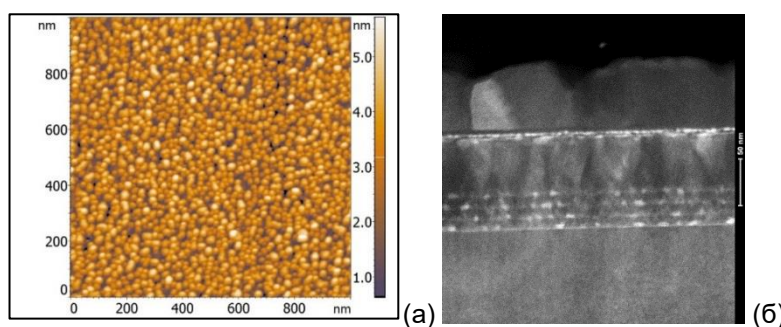


Рис.1. (а) АСМ изображение массива нанокристаллов GaSb на Si(111). Концентрация НК $2.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, средний латеральный размер 15 нм, высота 1.7 нм. (б) Снимок ПЭМ гетероструктуры Si/НК GaSb/Si.

Встраивание массива НК в матрицу кремния осуществляли методом МЛЭ при температурах 450 С (до полного закрытия НК) и 610 С (после полного закрытия НК). Последовательным повторением ТФЭ и МЛЭ стадий были сформированы многослойные гетероструктуры (Рис. 1б). Встроенные НК имеют бимодальное распределение по размерам: $2.2 \times 3.6 \text{ нм}$ и $6.2 \times 10.4 \text{ нм}$. Поверхность многослойной гетероструктуры поликристаллическая с размером зёрен 25 – 45 нм, среднеквадратичная шероховатость 1.1 – 1.7 нм.

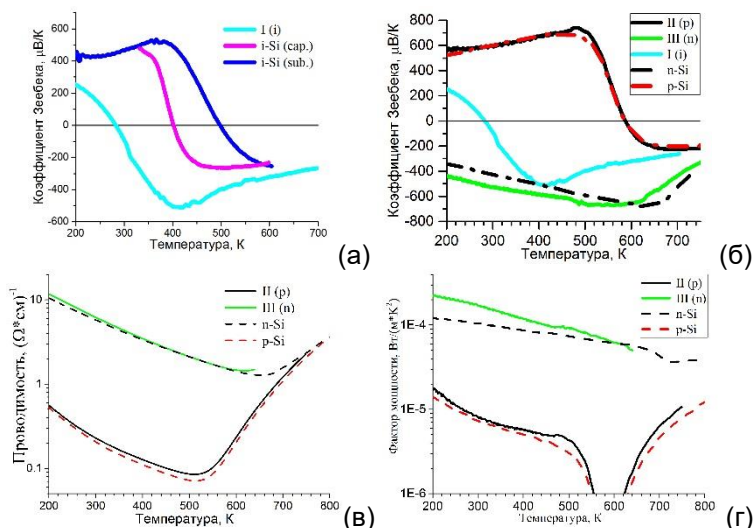


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических свойств кремниевых гетероструктур в сравнении с объёмным монокристаллическим кремнием различной проводимости: (а) и (б) коэффициент Зеебека, (в) проводимость, (г) фактор мощности. Кривые I, II и III – гетероструктуры на основе собственного (i) и легированного кремния (n, p), i, n, p-Si – монокристаллический кремний, (cap./sub.) – нелегированный кремний, используемый в качестве покрывающих слоёв/подложки образца I(i).

Для оценки влияния структурирования на термоэлектрические свойства кремния НК GaSb были встроены в матрицу нелегированного кремния (Рис. 2а). Гетероструктура имеет меньшую температуру инверсии носителей при температуре ~280К, что обусловлено инъекцией носителей из объёма НК в матрицу кремния. Для создания p- и n-плеч ТЭГ (Рис. 2б) НК были встроены в матрицу сильнолегированного кремния. В образце n-типа удалось увеличить область максимального значения термо-ЭДС и сместить её в область меньших температур, для p-образца существенных изменений не наблюдается. Встраивание НК не привело к заметному ухудшению электропроводности (Рис. 2в). Гетероструктуры имеют несколько большее значение фактора мощности относительно объёмного кремния в области низких температур (Рис. 2г), что актуально для современных микро-ТЭГ. Методом 2ω была определена поперечная теплопроводность при комнатной температуре. Для оценки влияния НК на теплоперенос был сформирован образец с имитацией роста НК, представляющий из себя последовательно нанесённые слои кремния, но без формирования НК; сами образцы были отмасштабированы с 4х до 8ми слоёв. Теплопроводность объёмного кремния при комнатной температуре $150 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, послойно нанесённого кремния $37 \pm 5.2 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, гетероструктуры $7.8 \pm 1.3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$.

Комбинацией методов ТФЭ и МЛЭ удалось сформировать гетероструктуру на основе кремния со встроенными НК GaSb. Вышеописанное структурирование удовлетворяет двум основным целям, преследуемым при разработке новых термоэлектрических материалов на основе кремния: были сохранены кремниевые электрические параметры и существенно снижена решёточная теплопроводность. Таким образом, полученные структуры имеют перспективы при разработке микро-ТЭГ, совместимых с кремниевой технологией.

Список использованных источников:

1. Nozariasbmarz A. et al. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems //Applied Energy. – 2020. – Т. 258. – С. 114069.
2. Chowdhury I. et al. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics //Nature nanotechnology. – 2009. – Т. 4. – №. 4. – С. 235-238.
3. Stranz A. et al. Thermoelectric properties of high-doped silicon from room temperature to 900 K //Journal of electronic materials. – 2013. – Т. 42. – №. 7. – С. 2381-2387.
4. Nakamura Y. Nanostructure design for drastic reduction of thermal conductivity while preserving high electrical conductivity //Science and Technology of advanced materials. – 2018. – Т. 19. – №. 1. – С. 31-43.
5. Elyamny S. et al. High power thermoelectric generator based on vertical silicon nanowires //Nano Letters. – 2020. – Т. 20. – №. 7. – С. 4748-4753.