

УДК 539.23

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ПЛАЗМЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОСАЖДЕНИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВЕкатерина Сергеевна Герасимова⁽¹⁾, Глеб Николаевич Дубровин⁽²⁾, Александр Евгеньевич Шупенёв⁽³⁾*Студент 5 курса⁽¹⁾, студент 6 курса⁽²⁾, аспирант 3 года⁽³⁾**кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»**Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана**Научный руководитель: А.В. Богданов,**кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»***Введение**

Термоэлектрические явления в твердых телах находят применение в различных областях техники. Эффект Зеебека (термо-ЭДС) используется для преобразования тепловой энергии в электрическую. Перенос тепла электрическим током (эффект Пельтье) лежит в основе действия твердотельных охлаждающих и термостатирующих устройств[1].

В 1834 году французский физик Жан Пельтье обнаружил, что при протекании постоянного электрического тока через цепь из различных проводников, место соединения проводников охлаждается или нагревается в зависимости от направления тока. Количество поглощаемой теплоты пропорционально току, проходящему через проводники.

В результате работ российского академика А.Ф. Иоффе и его сотрудников, были синтезированы полупроводниковые сплавы, которые позволили применить этот эффект на практике и приступить к серийному выпуску термоэлектрических охлаждающих приборов для широкого применения в различных областях человеческой деятельности.

Единичным элементом термоэлектрического модуля (ТЭМ) является термопара, состоящая из двух разнородных элементов с р- и n-типом проводимости. Элементы соединяются между собой при помощи коммутационной пластины из меди. В качестве материала элементов традиционно используются полупроводники на основе висмута, теллура, сурьмы и селена.

Термоэлектрический модуль (Элемент Пельтье) представляет собой совокупность термопар, электрически соединенных, как правило, последовательно. В стандартном элементе Пельтье термопары помещаются между двух плоских керамических пластин на основе оксида или нитрида алюминия (рис.1). Количество термопар может изменяться в широких пределах – от единиц до сотен пар, что позволяет создавать ТЭМ практически любой холодильной мощности – от десятых долей до сотен ватт.

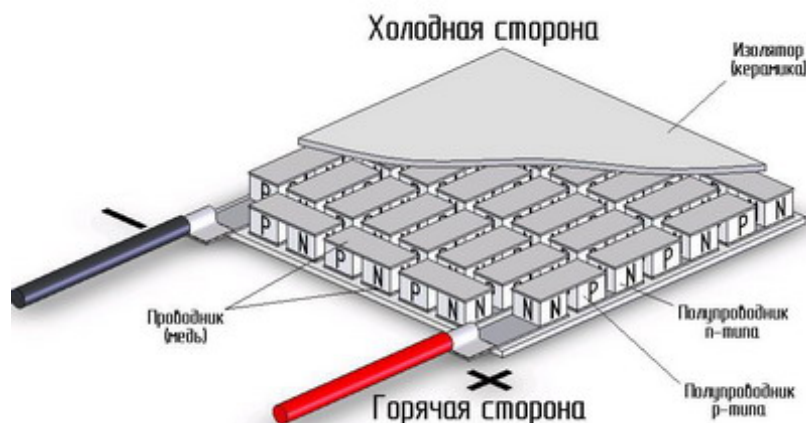


Рис. 1. Объемный термоэлектрический модуль

При прохождении через элемент Пельтье постоянного электрического тока между его сторонами образуется перепад температур – одна сторона (холодная) охлаждается, а другая (горячая) нагревается. Если с горячей стороны ТЭМ обеспечить эффективный отвод тепла, например, с помощью радиатора, то на холодной стороне можно получить температуру, которая будет на десятки градусов ниже температуры окружающей среды. Степень охлаждения будет пропорциональной величине тока. При смене полярности тока горячая и холодная стороны элемента Пельтье меняются местами[2].

Термоэлектрические преобразователи энергии обладают уникальными сочетаниями конструктивных и эксплуатационных характеристик, таких, как отсутствие движущихся деталей, рабочих жидкостей и газов, высокая надежность, возможность эксплуатации в течение нескольких лет без обслуживания или при минимальном периодическом обслуживании и др. Эти достоинства определяют многообразие использования термогенераторов в качестве источников электропитания, главным образом для автономных систем – в космосе, в труднодоступных районах суши и моря, для имплантируемых кардиостимуляторов и т.п. Термоэлектрические холодильники и термостаты применяются в приборостроении, СВЧ-электронике, ИК-технике, медицине, биологии, бытовой технике. Широк также спектр применения термоэлектрических приборов в измерительной технике, термометрии, калориметрии, пирометрии, электроизмерениях и т.д.

Многие задачи, которые практика ставит перед разработчиками термоэлектрических устройств, могут быть успешно решены с применением пленочных термоэлементов (ПТЭ) и пленочных термобатарей (ПТБ) (рис. 2).

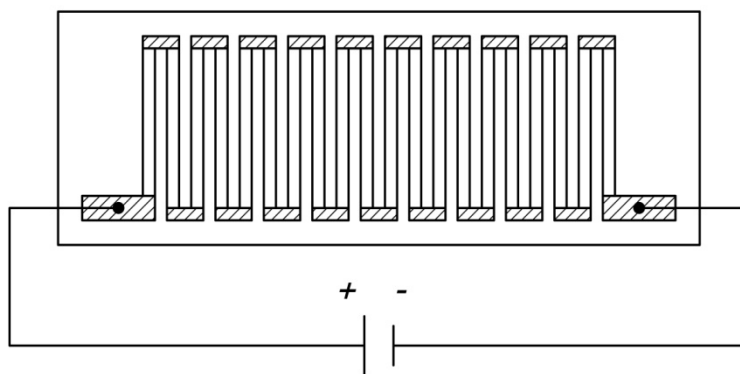


Рис. 2. Пленочный термоэлемент

Одно из главных достоинств ПТБ - возможность принципиально увеличить число элементов при сохранении объема преобразователя, а при необходимости – создавать микроминиатюрные устройства. На основе ПТБ могут быть изготовлены малогабаритные источники питания, слаботочные микрохолодильники и термостаты, высокочувствительные и достаточно малоинерционные датчики температуры и теплового потока и т.п.[1,3,4,5]. Вакуумные технологии изготовления улучшают качество ПТБ, позволяют достичь высокой точности осаждения полупроводников на полиимидные подложки. Одной из таких технологий является импульсное лазерное осаждение (ИЛО).

Импульсное лазерное осаждение (с англ. PLD – «Pulsed Laser Deposition») – уникальный технологический процесс, позволяющий наносить на поверхность деталей обладающие специальными свойствами материалы (металлы, карбиды и т.п.), добываясь, таким образом, восстановления геометрии, повышения поверхностной прочности, коррозионной устойчивости, снижения трения и прочих эффектов.

Схема импульсного лазерного осаждения представлена на рис. 3. Принцип работы оборудования для импульсного лазерного осаждения заключается в следующем. В течение импульса лазерный луч эксимерного лазера (а), проходя через кварцевое окно (б) попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени (в), закрепленной на карусели (г).

Взаимодействие высокоэнергетического лазерного импульса с материалом мишени приводит к образованию целого ряда продуктов, среди которых присутствуют не только электроны, ионы и нейтральные частицы, но и твердые микрочастицы материала мишени, отрывающиеся при взрывообразном испарении материала. Образованная плазма распространяется нормально к поверхности мишени и достигает подложки (е), осаждаясь в виде тонкой пленки испаренного материала (ж). Подложка имеет возможность подогрева с помощью нагревателя (и). Для равномерности испарения и осаждения, подложке и мишени придаются вращательные движения, а также производится нагрев подложки [6].

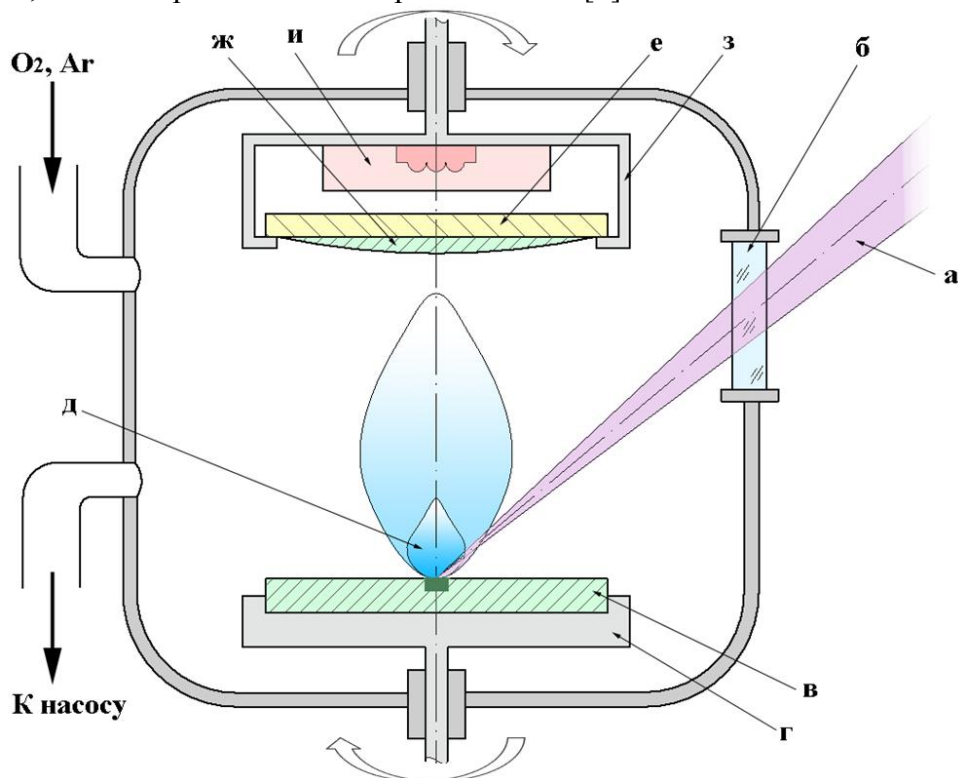


Рис. 3. Схема импульсного лазерного осаждения

Влияние толщины термоэлектрических материалов на работу устройств на их основе

Специфические проблемы возникают при разработке конструкций ПТБ. Большое влияние оказывает паразитный теплоперенос по подложке и теплообмен с окружающей средой. Последний обусловлен сильно развитой поверхностью термоэлектрических ветвей; их длина и ширина на несколько порядков превосходят толщину. К указанным проблемам следует добавить принципиальную сложность подвода и съема тепла при малой (порядка нескольких микрон) толщине термоэлементов.

Относительный вклад теплообмена тем выше, чем меньше отношение F_s/l (F_s — площадь поперечного сечения, l — длина ветви). При $F_s/l \ll 1$ передача тепла конвекцией и излучением от горячего конца пленки к холодному соизмерима или даже превышает теплопередачу по пленке.

Уменьшение влияния излучения и конвекции, а также шунтирования теплового потока подложкой может быть достигнуто за счет увеличения толщины термоэлектрического слоя. Однако, эта толщина не может быть сделана большой, т.к. с её увеличением возрастает сила, возникающая из-за разности коэффициентов линейного расширения пленки и подложки и стремящаяся оторвать первую от второй:

$$F = E_{пл} \epsilon d$$

F — сила, действующая на единицу ширины пленки, $E_{\text{пл}}$ — модуль Юнга, ε — относительная деформация в плоскости пленки, d — толщина пленки. Для Bi_2Te_3 и его аналогов $E_{\text{пл}} \cong 5 \cdot 10^6 \text{ Н/см}^2$

Как уже отмечалось, в пленочной батарее из-за малого сечения ветвей можно существенно увеличить количество активных элементов в единице объёма по сравнению с объёмными батареями. Это важное преимущество при создании приёмников излучения.

Приёмники излучения предназначены для преобразования оптического излучения в электрическую энергию. По принципу действия приёмники делятся на фотонные и тепловые. С помощью фотонных приёмников считают число фотонов, поступающих за единицу времени. В тепловых приёмниках используется эффект повышения температуры за счёт энергии фотонов. В зависимости от природы используемых тепловых эффектов различают следующие типы тепловых приёмников: болометры, у которых при изменении температуры меняется электрическое сопротивление чувствительного элемента; термоэлементы, использующие термоэлектрический эффект Зеебека; пироэлектрические приёмники, действие которых основано на изменении параметров сегнетоэлектрика под действием падающего лучистого потока; оптикоакустические приёмники, в основе которых лежит свойство увеличения объёма газа при повышении температуры. Отметим, что для термоэлектрических приёмников характерны простота конструкции, стабильность характеристик, отсутствие источника тока [1].

Внешний вид современного термоэлектрического приемника излучения представлен на рис. 4 [7].

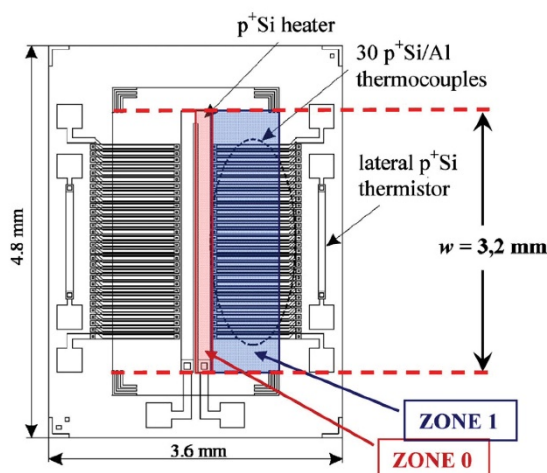


Рис. 4. Конструкция термоэлектрического приемника излучения

Приемники излучения характеризуются рядом параметров:

1. Вольт-ваттная чувствительность — этот параметр равен отношению среднеквадратичного значения напряжения выходного сигнала, измеренного на основной частоте, к мощности падающего излучения.
2. Постоянная времени — промежуток времени от начала облучения приемника до момента, когда его выходной сигнал достигает заданной части установившегося значения при длительном облучении.
3. Порог чувствительности — это мощность потока излучения, создающего в приемнике сигнал, равный среднеквадратичному значению шума.
4. Динамический диапазон — интервал детектируемых мощностей, в котором вольт-ваттная чувствительность постоянна.
5. Обнаружительная способность — величина, обратная порогу чувствительности, нормированная по площади приемника и полосе пропускания.

Согласно расчётам [1] порог чувствительности находится в обратной зависимости от величины zT (термоэлектрическая эффективность), которую следует увеличивать для снижения порога чувствительности. При измерении слабых тепловых потоков для обеспечения

максимальной чувствительности и удельной обнаружительной способности, помимо использования термоэлектрического материала с максимальным значением zT , необходимо, как уже отмечалось, изготавливать ветви с малым отношением F_s/l , что наиболее полно удовлетворяется в пленочных конструкциях термобатарей. В этом случае толщина подложки, шунтирующей тепловой поток от горячих спаев, должна быть минимальной. Для уменьшения паразитного влияния теплоизлучения и конвекции, которые становятся значительными при малом сечении ветвей, могут быть рекомендованы многослойные или компактные конструкции пленочных батарей.

При исследовании быстроменяющихся тепловых процессов (например, мощного, импульсного лазерного излучения) на передний план выступает быстроедействие. В этом случае приходится жертвовать чувствительностью и наносить пленочные термоэлементы на подложки из материала с большой теплопроводностью.

Зависимость удельного электрического сопротивления от толщины пленки представлена на рис. 5. Можно видеть, что оно определенным образом коррелирует с изменением среднего размера кристаллитов в зависимости от толщины пленки. При толщине пленки более 60 нм она ведет себя подобно массивному электрическому проводнику, т.е. удельное электрическое сопротивление не зависит от масштабного фактора - толщины пленки. При толщинах пленки менее 60 нм ее с полным основанием можно относить к разряду "тонких" пленок, т.к. константа материала - удельное электрическое сопротивление оказывается зависимым от толщины пленки. С ее уменьшением резко возрастает электрическое сопротивление. При толщине пленки 13 нм удельное электрическое сопротивление становится более чем на порядок выше в сравнении с "толстой" пленкой. Высокое электрическое сопротивление "тонких" пленок обуславливается дополнительным рассеянием электронов на границах пленок, если толщина их соизмерима с длиной свободного пробега электронов проводимости. Рассеяние электронов возникает также на границах кристаллитов, тем более, когда их размеры - нанометровые, и, следовательно, граничная область с неупорядоченным расположением атомов занимает значительный объем пленки [8].

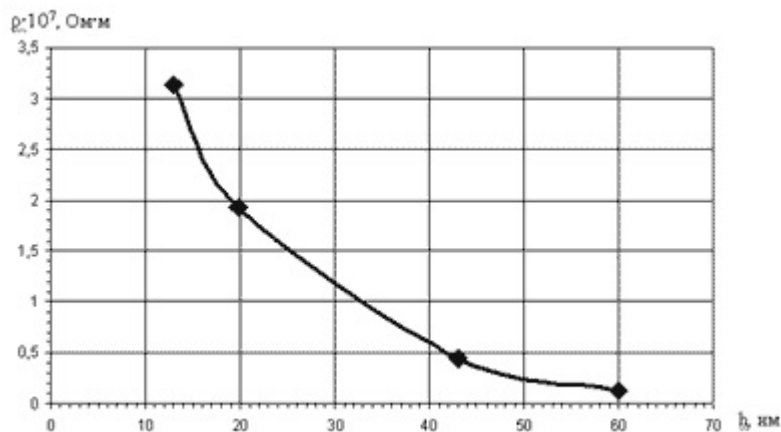


Рис. 5. Зависимость удельного электрического сопротивления от толщины тонкой пленки

Таким образом, толщина осаждённых термоэлектрических материалов ограничивается с одной стороны резким ростом электрического сопротивления, а с другой – значением деформаций, возникающих при эксплуатации пленки. Поэтому технологические рекомендации должны быть составлены в зависимости от типа и назначения разрабатываемого устройства, в состав которого входит тонкопленочный ТЭМ. Для составления подобных рекомендаций была подготовлена математическая модель и проведён ряд экспериментов.

Динамика плазмы при импульсном лазерном осаждении

Форма фокального пятна влияет на пространственную структуру течения пара и профиль толщины пленки, образующейся при конденсации пара на подложке. Чтобы оценить это

влияние достаточно вычислить поток вещества в месте расположения подложки, т.е. при $z=z_s$. Этот поток определяется как $j=rv_z$, где плотность и соответствующая компонента скорости находятся из частного решения газодинамической задачи.

Интегрирование потока j по времени от нуля до бесконечности дает распределение осажденной массы. Для инерционной стадии разлета такое вычисление приводит к формуле:

$$h = h_0 \left(1 + \frac{1}{p} \tan^2 \theta_x + \frac{q^2}{p} \tan^2 \theta_y \right)^{-3/2}$$

Здесь h_0 – максимальная толщина пленки в центре осадка, величины p и q определяются согласно $p = 1/k_y(\infty)$ и $q = 1/k_\theta(\infty)$, а углы $\theta_x = \arctan(x/z_s)$, $\theta_y = \arctan(y/z_s)$. При малых углах θ_x и θ_y эта формула совпадает с обычно используемой асимптотической формулой:

$$h = h_0 \cos^m \theta_x \cos^n \theta_y$$

где $m = 3/p^2$, $n = 3q^2/p^2$. Формула хорошо описывает реальный профиль осадка [9].

Исходные данные для построения математической модели:

- $h_0 = 450$ нм,
- $H = 60$ мм – расстояние между подложкой и мишенью,
- $n = 6,1$ – коэффициент плотности плазмы по рекомендации [9],
- $a = 30$ мм – расстояние между главными осями подложки и мишени,
- диаметр подложки 100 мм

Таким образом, из приведённых выше выражений следует:

$$\theta_x = \arctan \left(\frac{x}{H} \right)$$

Учитывая смещение мишени относительно подложки:

$$h_1(x) = h_0 \cdot (\cos(\theta_x(x+a)))^n$$

Т.к. подложка вращается, то справедлива функция $h_2(x)$, симметричная $h_1(x)$:

$$h_2(x) = h_0 \cdot (\cos(\theta_x(x-a)))^n$$

Тогда их результирующая будет являться профилем плёнки, осаждённой при данных условиях:

$$h(x) = \frac{h_1(x) + h_2(x)}{2}$$

Полученные графические зависимости представлены на рис. 6. Экспериментальное подтверждение («Real» на графике) данной зависимости осуществлено с помощью профилометрических измерений пленки Bi_2Te_3 , напылённой при тех же условиях методом ИЛО.

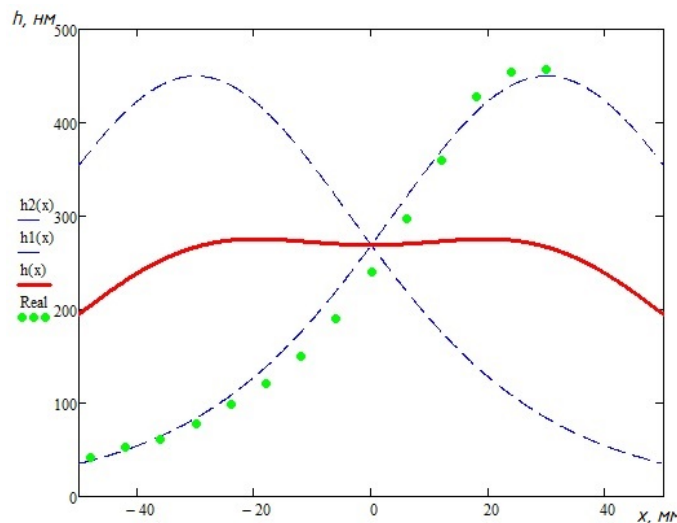


Рис. 6. График распределения толщины плёнки по подложке

Определим КПД процесса ИЛО.

Количество материала на подложке:

$$N_1 = \int_{-50}^{50} h_1(x) dx = 2,338 \cdot 10^4$$

Общее количество испарённого материала:

$$N_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} h_1(x) dx = 3,146 \cdot 10^4$$

Тогда КПД процесса:

$$\eta = \frac{N_1}{N_2} = 0,7$$

Метод масс

Для проверки математической модели был выбран метод масс, благодаря которому можно также можно посчитать КПД процесса ИЛО. В данном случае этот метод заключается в нахождении отношения разности массы мишени до и после процесса к разности массы подложки до и после процесса. Измерения проводились в чистой комнате на сверхточных весах фирмы «Sartorius», модель «cubis». Эти весы способны улавливать частицы весом до 0,1 мг. Внешний вид весов приведен на рис. 7.



Рис. 7. Весы «Sartorius»

Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температура нагревателя, С	Расстояние между подложкой и мишенью, мм	Вес мишени до процесса, г	Вес мишени после процесса, г	Вес подложки до процесса, г	Вес подложки после процесса, г	Толщина пленки, нм
25	60	23,84046	23,81007	30,00103	30,01677	260,4
25	100	24,080684	24,05573	29,63344	29,64205	142,4
25	140	24,05573	24,02049	30,06074	30,06676	99,4

Толщина напыленного слоя определяется по формуле:

$$h = \frac{m_{\text{сл}}}{S_{\text{подл}} \cdot \rho_{\text{Ві2Те3}}}$$

где $m_{\text{сл}}$ — масса напыленного слоя

$S_{\text{подл}}$ — площадь подложки

$\rho_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$ — плотность материала

Коэффициент полезного действия ИЛО определялся по формуле:

$$\eta = \frac{m_{\text{п}}^{\text{до}} - m_{\text{п}}^{\text{после}}}{m_{\text{м}}^{\text{до}} - m_{\text{м}}^{\text{после}}}$$

Анализ данных показал, что с увеличением расстояния между мишенью и подложкой КПД процесса падает (рис. 8). Это достаточно очевидный факт, ведь при бесконечно малом расстоянии КПД будет стремиться к единице. Однако этого достичь невозможно, так как не предоставляется разместить лазерный луч в бесконечно малом отрезке.

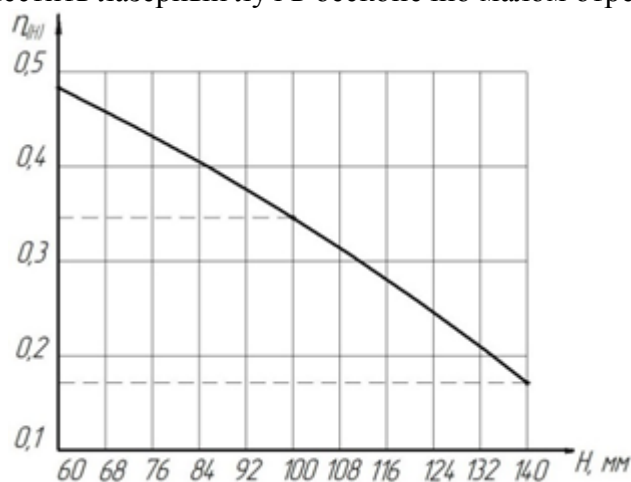


Рис. 8. График зависимости КПД импульсного осаждения от расстояния между мишенью и подложкой

Заключение

Современные тенденции к миниатюризации в микроэлектронике ставят задачу получения термоэлектрического материала в виде пленок. Традиционными технологиями получить наноразмерную пленку трехкомпонентного твердого раствора на основе теллурида висмута не представляется возможным. Для решения этой задачи перспективен метод импульсного лазерного осаждения. Одним из принципиально важных параметров является толщина пленки, обуславливающая физические и эксплуатационные качества устройства.

Нами была опробована модель описания профиля осажденного материала на основе газодинамической модели Анисимова-Лукиянчука. Данная модель позволяет рассчитать профиль осажденного материала при известных свойствах разлета плазмы и геометрии процесса. Данная расчетная модель была сопоставлена с экспериментально полученными данными о характере распределения толщины пленки, а также с помощью метода массового контроля.

Установлено соответствие между теоретическими и экспериментальными значениями и степень их соответствия составляет не менее 80%. Предполагается, что расхождение обусловлено принятыми в расчетной модели допущениями и погрешностями измерений.

Литература

1. Гольцман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Колomoец Н.В. Пленочные термоэлементы: физика и применение. М.: Наука, 1985. 233 с.
2. Устройство термоэлектрического модуля (Элемент Пельтье). Режим доступа: <http://kryothermtec.com/ru/technology> (дата обращения 16.03.2015)

3. *Stachowiak H., Lassue S., Dubernard A., Gaviot E.* Athermoelectricsensorforfluidflowmeasurement. Principles, calibrationand solution for self temperature compensation // Flow Measurement and Instrumentation.V.9. №3. 1998. P. 135–141.
4. *Rettig F., Moos R.* Direct thermoelectric gas sensors: Design aspects and first gas sensors // Sensors and Actuators B.V.143. №1. 2007.P. 413–419.
5. *Buchner R., Froehner K., Sosna Ch., Benecke W., Lang W.* Toward Flexible Thermoelectric Flow Sensors: A New Technological Approach // Journal of Microelectromechanical Systems. V. 17. № 5. 2008.P.1114–1119.
6. *Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Шупенев А.Е.* Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения //Инженерный журнал: наука и инновации. 2012. № 6 . Режим доступа: <http://engjournal.ru/catalog/machin/laser/234.html> (дата обращения 16.03.2015).
7. *Randjelovic D., Petropoulos A., Kaltsas G., Stojanovic M., Lazic Z., Djurić Z., Matic M.* Multipurpose mems thermal sensor based on thermopiles // Sensors and Actuators A: Physical V. 141. № 2. 2008. P. 404-413.
8. Ю.А. Быков, С.Д. Карпухин, Е.И. Газукина. О некоторых особенностях структуры и свойств металлических «тонких» плёнок // МиТОМ. 2000. №6. С.45-47.
9. *АнисимовС.И., ЛукьянчукБ.С.* Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук Т. 172. №3. с322.