

Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co – Sb

Ю. М. Макогон, доктор технічних наук, професор
С. І. Сидоренко, член-кор. НАН України, професор
Р. А. Шкарбань

Національний технічний університет України “КПІ”, Київ

*Визначено закономірності формування фазового складу і структури та рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках $CoSb_x$ (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65 – 81 ат. % Sb), отриманих методом молекулярно-променевого осадження на підкладки SiO_2 (100 нм) / Si (001) при температурі 200 °C і відпалених у вакуумі в інтервалі температур (200 – 700) °C. Встановлено, що закономірність формування фазового складу в плівках Co – Sb після осадження визначається послідовністю згідно діаграми фазової рівноваги для масивного стану системи Co – Sb. Показано, що при відпалах плівок при температурах вище 300 °C відбувається сублімація як надлишкової сурми, так і сурми з кристалічної фази $CoSb_3$, що призводить до зростання механічних напружень в 5 разів і супроводжується зменшенням розміру областей когерентного розсіювання фази $CoSb_3$, появою тріщин та подальшою деградацією плівкового матеріалу.**

Термоелектрика є одним із пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки. Сучасні традиційні матеріали, які використовуються в термоелектриці (наприклад, Bi_2Te_3 , PbTe, сплави Si – Ge) мають невеликий коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT \sim 0,6$ ($ZT = S^2 \cdot T \cdot \sigma / k$; де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, T – температура, $k = k_{el} + k_{ph}$ – загальний коефіцієнт теплопровідності, а k_{el} і k_{ph} – її електронна та фононна складові, відповідно) [1, 2]. В даний час найбільш перспективним матеріалом є антимонід кобальту – $CoSb_3$ (скутерудит). Один із шляхів збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT скутерудиту $CoSb_3$ пов’язується з використанням нанорозмірних матеріалів, таких як наноплівки. Згідно теоретичних розрахунків перехід до нанорозмірних матеріалів дозволяє підвищити ZT в декілька разів за рахунок зменшення теплопровідності k в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен [2 – 4]. Функціонування термоелектричних пристроїв в значній мірі залежить від стабільності фазового складу, мікроструктури і властивостей тонких плівок, осаджених на відповідні підкладки [5]. В зв’язку з цим в роботі передбачається встановлення взаємозв’язку між фазовим складом, структурою, термічною стабільністю, рівнем механічних напружень при переході до нанорозмірних

*Робота виконана в рамках програми ім. Л. Ейлера (ФРН) по науковому обміну (DAAD).

термоелектричних плівок на основі CoSb_3 для підвищення їх конкурентоздатності з іншими способами генерації електроенергії.

Плівки складу CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (64,5 – 81,0 ат. % сурми) товщиною 30 нм отримували методом молекулярно-променевого осадження на підкладках монокристалічного кремнію Si (001) з шаром оксиду SiO_2 (100 нм) в умовах надвисокого вакууму – $7 \cdot 10^{-9}$ Па. Температуру підкладки витримували при 200 °С. За даними Резерфордівського зворотного розсіювання визначали хімічний склад плівки Co – Sb з точністю ± 1 ат. % та її товщину з похибкою ± 1 нм. Товщину плівки додатково контролювали методом рентгенівської рефлектометрії, а також за допомогою кварцевого резонатору. Для термічної обробки плівок були використані відпалі у вакуумі не нижче 10^{-3} Па в інтервалі температур 200 – 700 °С з витримкою від 30 с до 5 год.

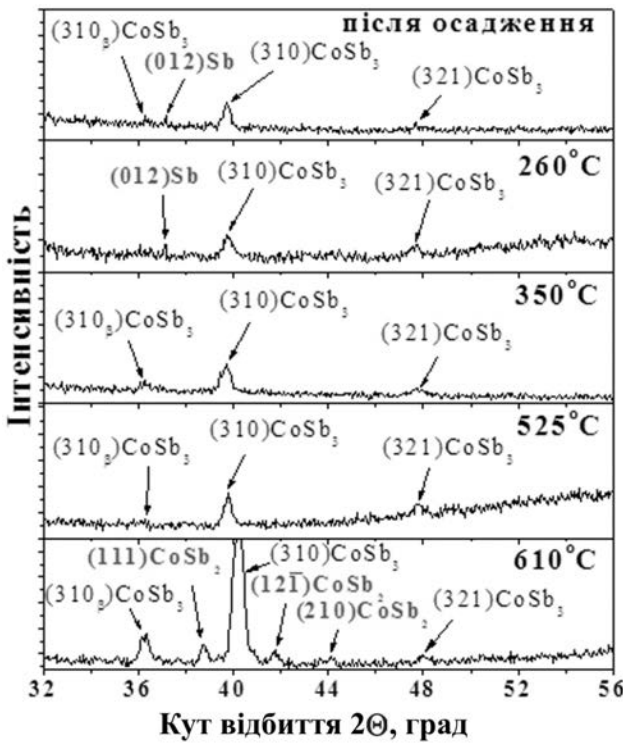
Фазовий склад і структуру визначали рентгеноструктурним фазовим аналізом методом Дебая-Шерера з фотографічною реєстрацією дифрагованих рентгенівських променів, а також за допомогою зйомки на дифрактометрах ДРОН УМ-1 та Rigaku Ultima IV. Вимірювання механічних напружень в зразках були проведені за допомогою рентгенівської тензометрії за методом $\sin^2\psi$ за дифракційним рефлексом (310) фази CoSb_3 . Середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) визначали за формулою Шерера.

Формування фазового складу в нанорозмірних плівках при осадженні на підігріту до 200 °С підкладку в концентраційному інтервалі (64,5 – 81,0) ат. % сурми відбувається в послідовності, що відповідає діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co – Sb. В плівці з вмістом сурми ~ 75 ат. % під час осадження утворюється кристалічна фаза скутерудиту CoSb_3 . Збільшення або зменшення концентрації сурми призводить до утворення полікристалічних нетекстурованих фаз сурми і CoSb_2 , відповідно.

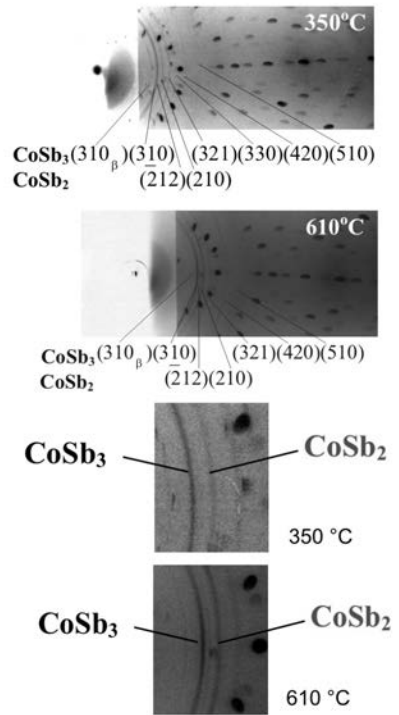
В попередніх роботах встановлено [6], що термічна стабільність кристалічних нанорозмірних плівок CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 4,2$) зберігається до ~ 300 °С. Відпал плівок з вмістом сурми зі складом, близьким до скутерудиту, у вакуумі вище 300 °С призводять до зміни фазового складу (рис. 1).

З'являються рефлекси CoSb_2 і зростає відношення інтенсивностей рефлексів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ (при відсутності текстури), що свідчить про збільшення кількості фази CoSb_2 при одночасному зменшенні CoSb_3 . При цьому зменшується період a елементарної комірки скутерудиту (рис. 2).

Така зміна фазового складу при відпалі у вакуумі пояснюється сублімацією надлишкової сурми і частково сурми з кристалічної решітки антимоніду CoSb_3 внаслідок перебігу фазових перетворень за наступною схемою: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$. Тобто, при відпалі кристалічних плівок спочатку сублімує надлишкова сурма, далі відбувається розрив хімічних зв'язків в решітці антимоніду CoSb_3 , одна частина звільнених атомів сурми формує антимонід CoSb_2 з меншим вмістом сурми, а інша частина сурма скупчується на границях зерен при дифузії, звідки потім сублімує. Подібні механізми сублімації відбуваються в плівках Co – Sb і при відпалах в атмосфері азоту, про що повідомляється в роботі [7]. Аналогічні процеси в матеріалі на основі CoSb_3 в масивному стані спостерігали і автори робіт [8, 9].



а



б

Рис. 1. Дифрактограми зразка $\text{CoSb}_{3,3}$ (30 нм) (а) та дебаєграми зразка $\text{CoSb}_{2,9}$ (30 нм) (б) після осадження на підкладку при температурі 200 °С та після відпалів в інтервалі температур 260 – 610 °С протягом 30 хв.

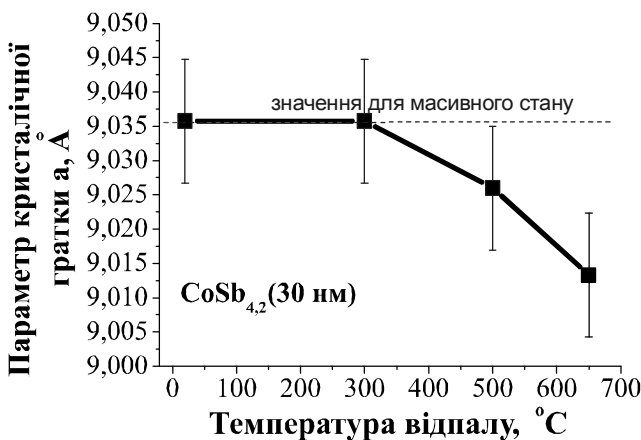


Рис. 2. Зміна параметра a кубічної кристалічної решітки фази CoSb_3 після відпалів в інтервалі температур 300 °С – 650 °С з часом витримки 30 хв.

Зміна фазового складу в плівках впливає на рівень напруженого стану. Механічні напруження в плівках, які були розраховані після осадження і термічних відпалів, формуються за різними механізмами. По-перше, вони утворюються в результаті неспівпадіння температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівкового матеріалу на основі CoSb_3 ($\alpha = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та підкладки SiO_2 (100 нм) / $\text{Si}(001)$ ($\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9]. При охолодженні після

осадження вони розтягуючі, а при нагріванні стискаючі. По-друге, мають місце зміни фазового складу при сублимації сурми в процесі ізотермічних відпалів, що призводить до зменшення об'єму плівкового матеріалу, утворюються

розтягуючі напруження необоротного характеру. Після осадження спостерігається рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу до ~ 5 ГПа (рис. 3 а). Це супроводжується зменшенням розміру областей когерентного розсіювання (рис. 3 б), а також призводить до появи тріщин в плівковому матеріалі.

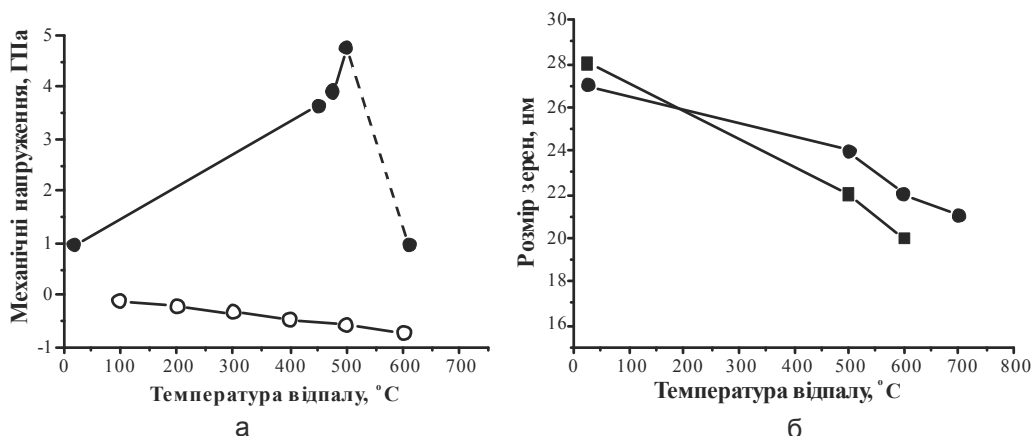


Рис. 3. Залежності механічних напружень (а) в плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (30 нм) та розміру областей когерентного розсіювання (б) фази CoSb_3 від температури відпалу у вакуумі. а – \circ – механічні напруження термічного походження, \bullet – залишкові результуючі механічні напруження, б – \blacksquare – $\text{CoSb}_{3,6}$ (30 нм), \bullet – $\text{CoSb}_{4,2}$ (30 нм).

Встановлено, що в нанорозмірних плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) з концентрацією сурми в інтервалі (64,5 – 81,0) ат. % при осадженні за температури підкладки 200 °С відбувається формування кристалічного стану в тій же послідовності, як це передбачається діаграмою фазової рівноваги для масивного стану системи Co – Sb.

Показано, що при підвищенні температури відпалу відбувається сублимація як надлишкової сурми, так і сурми з кристалічної фази CoSb_3 , що призводить до зміни фазового складу та зростання рівня механічних напружень приблизно в 5 разів і супроводжується появою тріщин та подальшою деградацією плівкового матеріалу.

Література

1. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. – М.– Ленинград: АН СССР, 1950. – С. 169.
2. Епремян А.О., Арутюнян В.М., Ваганян А.И. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – № 12. – С. 7 – 10.
3. Фрейк Д.М., Галушак М.О., Криницький О.С. Нові термоелектричні наноконкомпозитні матеріали // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – 14, № 2. – Р. 302 – 303.
4. Xiao Jing Zheng, Linli Zhu, You-He Zhou. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials // Applied Physics Letters. . – 2005. – 87, № 242. – Р. 101.
5. Gruber W., Chakravarty S., Baehtz C. Strain Relaxation and Vacancy Creation in Thin Platinum Film // Physical Review Letters. – 2011. – № 107. – Р. 163.

6. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Беке Д. Термостабильность наноразмерных пленок Co – Sb // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – 36, № 12. – С. 1621 – 1634.
7. Макогон Ю.М., Павлова О.П., Сидоренко С.И. Формування фазового складу та структури в нанорозмірних плівках на основі антимоніда CoSb_3 функціональних елементів термоелектрики // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – 35, № 2. – С. 195 – 202.
8. Degang Zhaoa, Changwen Tian, Yunteng Liua. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – 509. – P. 3166 – 3171.
9. Daniel M., Brombacher C., Beddies G. Structural properties of thermoelectric CoSb_3 skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – 624. – P. 216 – 225.

Одержано 11.02.16

Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко, Р. А. Шкарбань
Фазовый состав, структура и уровень механических напряжений в наноразмерных пленках Co – Sb

Резюме

Определены закономерности формирования фазового состава и структуры и уровень механических напряжений в наноразмерных пленках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65 – 81 ат. % Sb), полученных методом молекулярно-лучевого осаждения на подложки SiO_2 (100 нм) / Si(001) при температуре 200 °С и отожженных в вакууме в интервале (200 – 700) °С. Установлено, что закономерность формирования фазового состава в пленках Co – Sb после осаждения определяется последовательностью, которая аналогична диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co – Sb. Показано, что при отжиге пленок при температурах выше 300 °С происходит сублимация как избыточной сурмы, так и сурмы из кристаллической фазы CoSb_3 , что приводит к увеличению механических напряжений приблизительно в 5 раз и сопровождается уменьшением размера областей когерентного рассеивания фазы CoSb_3 , появлением трещин и последующей деградацией пленочного материала.

Iu. N. Makogon, S. I. Sidorenko, R. A. Shkarban
Phase composition, structure and level of mechanical stresses
in nanoscale films of Co – Sb

Summary

The regularities of formation of phase composition and structure and the level of stress in nanoscale films CoSb_x (30 nm) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65 – 81 at. % Sb), grown by molecular beam deposition on the substrate SiO_2 (100 nm) / Si(001) at a temperature of 200 °C and annealed under vacuum in the range (200 – 700) °C are determined. It was found that the pattern of formation of phase composition in the Co – Sb films after deposition is defined by the sequence that is similar to the diagram of phase equilibrium for a massive state of Co – Sb system. It is shown that at annealing the films at temperatures above 300 °C the excess antimony sublimation and antimony of a crystalline phase CoSb_3 occurs, which leads to increased mechanical stress of ~ 5 times and is accompanied by a decrease in the size of the coherent-scattering region phase CoSb_3 , occurrence of cracks and subsequent degradation of the film material.