

УДК 539.216.2:661.685

Ю.М. Макогон, Г. Беддіс, Т.І. Вербицька,
М. Даніель, Р.А. Шкарбань**ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ І СТРУКТУРИ В НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ – ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТАХ ТЕРМОЕЛЕКТРОНИКИ****Вступ**

Термоелектрика – пріоритетний напрям розвитку науки і техніки, заснований на прямому перетворенні теплової енергії в електричну і, навпаки, термоелектричному охолодженні. Відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах забезпечують термоелектричним джерелам енергії високу надійність та практично необмежений ресурс роботи. Саме тому такі джерела знаходять широке застосування в космічній і військової техніці та в побуті [1].

Теоретичні розрахунки показують, що термоелектрична ефективність є основною характеристикою наноматеріалів і може досягати значення $ZT \geq 2$ (див. вихідні дані), причому при зменшенні розмірів термоелектрична ефективність цих матеріалів зростає. Це пояснюється тим, що в субмікронних зразках зменшується електрон-фононна взаємодія, тому фононна підсистема, будучи адіабатично ізольованою, майже не бере участі в переносі тепла від нагрівача до охолоджувача. Теоретичні та експериментальні дослідження спрямовані на отримання матеріалів із високими параметрами термоелектричних властивостей [2, 3].

Для застосування як термоелектрики підходять напівпровідники з високою концентрацією носіїв заряду ($10^{19}/\text{см}^3$) і з незначною теплопровідністю, що сприяє збільшенню значення ZT .

Перспективними для використання як термоелектричні матеріали можуть бути нанорозмірні арсеніди та антимоніди деяких металів – CoAs_3 , RbAs_3 , CoSb_3 , RhSb_3 і IrSb_3 , які є напівпровідниковими структурами. Але їх теоретично розраховані термоелектричні властивості мають значення в два-три рази більші, ніж експериментально одержані. Незважаючи на активні спроби отримати матеріал з високим значенням $ZT \geq 2$ при кімнатній температурі, су-

часні термоелектричні елементи мають добротність максимум лише в області $ZT = 1$. Це значною мірою пов'язано із залежністю термоелектричної ефективності від структурно-фазового складу плівкового елемента і складністю формування потрібного фазового складу.

Постановка задачі

Мета даної статті полягає в дослідженні закономірностей процесів формування структурно-фазового складу в конденсованих нанорозмірних плівкових композиціях (НПК) $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$.

Вихідні дані

Термоелектрична ефективність ZT записується у вигляді

$$ZT = S^2 \sigma T / (k_{el} + k_{ph});$$

тут σ – електрична провідність; T – температура; k – загальний коефіцієнт теплопровідності $k = k_{el} + k_{ph}$, де k_{el} – теплопровідність, що забезпечується електронами, k_{ph} – теплопровідність, що забезпечується фононами; S – коефіцієнт Зеебека [4].

Методика експерименту

Досліджено зразки, які складаються з плівок товщиною 30 нм складів $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$, нанесених на підкладку монокристалічного кремнію $\text{Si}(001)$ з шаром оксиду SiO_2 товщиною 100 нм, методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Метал Sb напиляли за допомогою ефузера, нагрітого до 740 К із швидкістю напилення 0,3 Å/с, а Co – електронно-променевим способом із швидкістю 0,04 Å/с. Час напилення обох металів – 15 хв, тиск у робочій камері – $9,3 \cdot 10^{-10}$ Па, температура підкладки – 290 К [6]. Для термічної обробки НПК було застосовано ізохронні відпали в атмосфері азоту в інтервалі 720–920 К протягом 30 с при кожному відпалі з кроком 50 К.

Для встановлення структурно-фазового складу НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ були проведені дослідження за допомогою методів фізичного матеріалознавства: рентгенівської дифракції (метод Дебая–Шерера з фотографічною реєстрацією рентгенівських про-

менів), резистометрії (чотиризондовий метод), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ).

Результати та їх обговорення

Ідентифікація рентгенограм нанорозмірних композицій $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ досліджених хімічних складів показала, що після осадження в плівках спостерігається двофазний стан. Сильні, чіткі дифракційні рефлекси відповідають фазі CoSb_2 з моноклінною кристалічною ґраткою, а лінії з меншою інтенсивністю належать фазі CoSb_3 з кубічною кристалічною ґраткою типу скутерудита (рис. 1).

Після відпалу при температурі 720 К в НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ спостерігається також наявність двох фаз – CoSb_2 та CoSb_3 .

Подальше збільшення температури відпалу в атмосфері азоту не призводить до якісної зміни фазового складу досліджуваних плівкових композицій. Після відпалу при температурі 1070 К структура плівки також залишається двофазною. Встановлено, що при підвищенні температури відпалу інтенсивність ліній, які відповідають фазі CoSb_2 , стає меншою і спостерігається поява на дифракційних максимумах точкових рефлексів, що пов'язано з ростом зерен цієї кристалічної структури.

Дифракційні максимуми, які належать CoSb_3 , розмиті і мають малу інтенсивність. Це свідчить про те, що ця фаза знаходиться в меншій кількості і в більш дисперсному кристалічному стані.

За даними металографічного аналізу із збільшенням вмісту антимонію (відношення Sb/Co зростає з 1,82 до 2,51) в осаджених плівках кількість фази CoSb_3 зростає до 76 %, а фази CoSb_2 – відповідно зменшується.

Дослідження морфології поверхні нанорозмірної композиції $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, які були проведені з допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) та растрової електронної мікроскопії (РЕМ), показали, що після осадження та після відпалів в інтервалі 720–970 К плівка суцільна з рівномірно розподіленими фазами.

Як можна бачити з рис. 2, б–д, білі сформовані зерна відповідають фазі CoSb_2 , яка має більшу густину, а сірі області відповідно – CoSb_3 . Розмір зерен фаз CoSb_2 і CoSb_3 в досліджуваних композиціях після осадження становить порядку 100 нм. Структурні зміни в НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при відпалах пов'язані насамперед із процесами коагуляції зерен і їх ростом. Підвищення температури відпалу призводить до істотної зміни морфології поверхні. Розмір зерен антимонідів CoSb_2 і CoSb_3 збільшується в середньому до 700 нм.

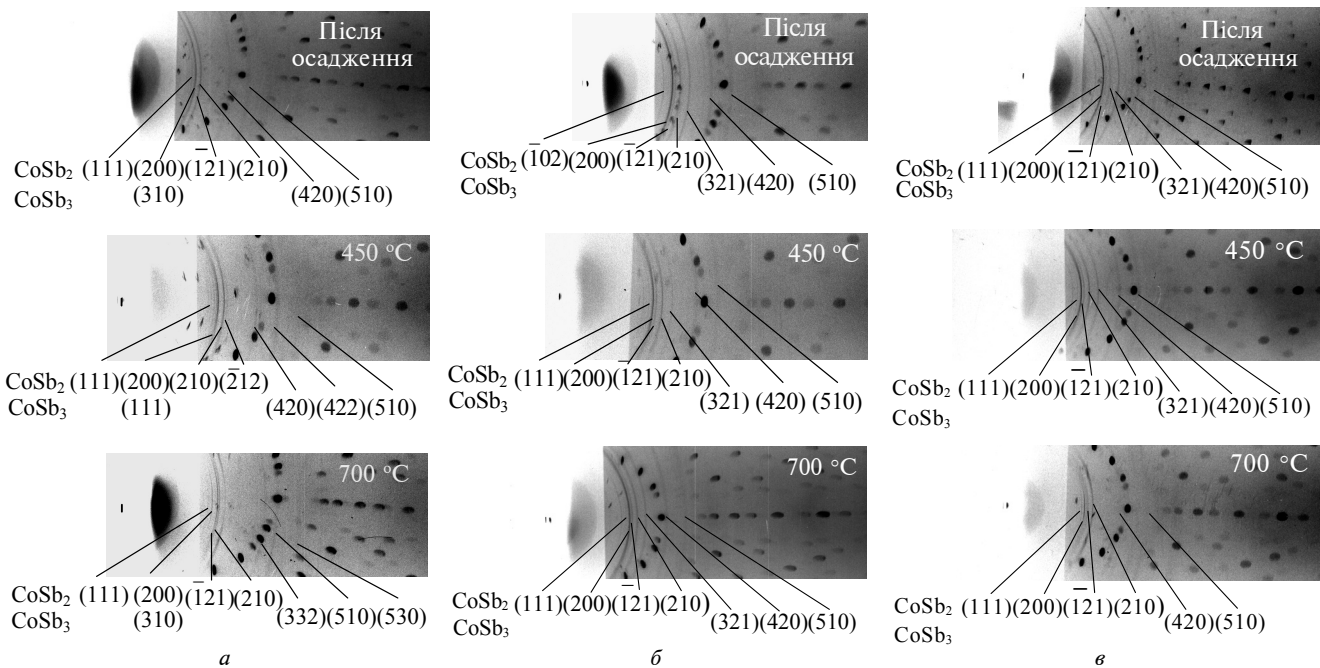
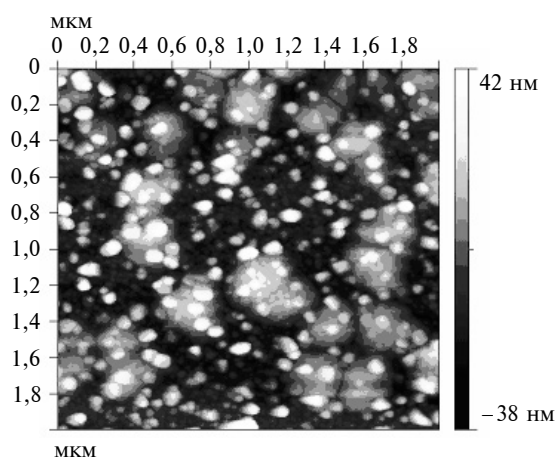
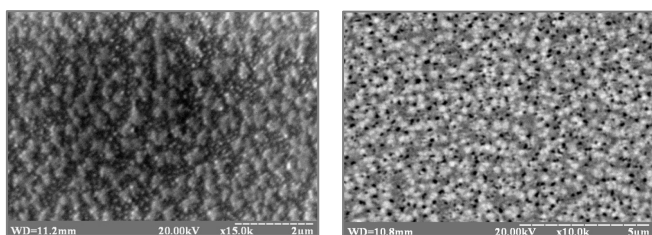


Рис. 1. Дебаєграми зразків НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після осадження та після відпалу в атмосфері азоту при 720 і 920 К: а – $\text{CoSb}_{1,82}$; б – $\text{CoSb}_{2,4}$; в – $\text{CoSb}_{2,51}$

Крім того, залежно від хімічного складу (за винятком $\text{CoSb}_{1,82}$) і температури відпалу можливе утворення пор, їх ріст і зникнення. Так, наприклад, в НПК $\text{CoSb}_{2,4}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ спостерігається поява пор після відпалу при 820 К. Вони мають розмір 70–80 нм і рівномірно розподілені (рис. 2, в). При підвищенні температури відпалу з 870 до 920 К і активізації дифузійних процесів пори збільшуються в розмірі до 350 нм (рис. 2, г, д). Площа, яку вони займають на поверхні плівки, зростає від 6 до 15 %. В НПК $\text{CoSb}_{1,82}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ після осадження і відпалів в інтервалі 720–970 К пори відсутні.

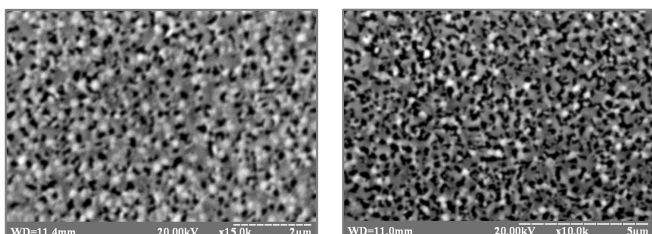


а



б

в



г

д

Рис. 2. Морфологія поверхні зразка НПК $\text{CoSb}_{2,4}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ після осадження: а – знімок (АСМ); б – знімок (РЕМ); після відпалів: в – при 820 К (РЕМ); г – при 870 К (РЕМ); д – при 920 К (РЕМ)

Збільшення кількості антимонію призводить до того, що в плівковій композиції

$\text{CoSb}_{2,51}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ після осадження в двофазному стані спостерігається наявність пор, рівномірно розподілених по поверхні. Розмір пор становить 120 нм. При подальшому підвищенні температури відпалу до 870 К пори зникають, що пов'язано із структурними змінами в плівці.

Утворення і існування пор при відпалах у НПК $\text{CoSb}_{(2,4-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (1000 нм)/ $\text{Si}(001)$ сприяє підвищенню безрозмірного коефіцієнта ZT , оскільки призводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності. Як встановлено в [2], в плівковій системі $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ ($x = 0,1$ і $x = 0,2$) наявність пор збільшує термоелектричну ефективність у два рази.

Можемо припустити, що за аналогією до ефекту Кіркендала утворення пор у НПК $\text{CoSb}_{(2,4; 2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ в температурному інтервалі 820–920 К пов'язано з прагненням системи встановити рівноважну концентрацію вакансій, відхилення від якої виникає за рахунок відмінності власних коефіцієнтів дифузії компонентів фаз CoSb_2 і CoSb_3 .

Дослідження залежності електроопору від температури відпалу для тонкоплівкових композицій $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ показали, що структурні зміни в НПК супроводжуються значними змінами електроопору. Електроопір спочатку зменшується порівняно з вихідним станом і після відпалів при 720–820 К має найменше значення. Після більш високих відпалів при 820 К спостерігається різке збільшення електроопору (рис. 3).

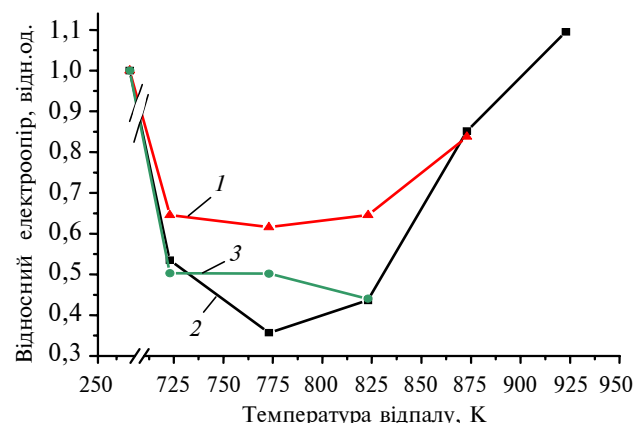


Рис. 3. Залежність відносного електроопору зразків НПК $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ від температури відпалу в атмосфері азоту: 1 – $\text{CoSb}_{1,82}$; 2 – $\text{CoSb}_{2,4}$; 3 – $\text{CoSb}_{2,51}$

Як відомо, наявність об'ємних дефектів у матеріалах, наприклад пор, призводить до зменшення теплопровідності.

Незважаючи на те, що після відпалів відношення інтенсивностей дифракційних максимумів $I_{\text{CoSb}_3(420)}/I_{\text{CoSb}_2(200)}$ зростає для всіх складів, однозначно не можна стверджувати, що це також може бути пов'язано з процесами дифузійного фазоутворення, які призводять до зміни фазового складу, наприклад, як наслідок можливого випаровування Sb, яке для вільного антимонію відбувається при 903 К [7]. Але, як показано в [8], при дослідженні скутерудитів більш складних складів відпал до 950 К не викликає фазових перетворень або пароутворень.

Висновки

Встановлено, що в плівкових композиціях $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після осадження та після відпалу формується двофазний стан – антимоніди CoSb_2 з моноклінною кристалічною ґраткою та CoSb_3 з кубічною

кристалічною ґраткою типу скутерудиту. Після відпалів плівок в інтервалі 720–970 К відбувається збільшення зерен обох фаз з 100 до 700 нм, а вище 875 К з'являються несутцільності плівок.

Плівки досліджених складів $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}$ після відпалів в інтервалі 720–820 К мають найбільшу електричну провідність, що сприяє підвищенню термоелектричної ефективності ZT .

Утворення, ріст і зникнення пор у НПК $\text{CoSb}_{(2,4-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ залежать не тільки від хімічного складу, а й від температури відпалу.

Подальше дослідження спрямовано на підвищення термоелектричної добротності ZT додатковим легуванням скутерудитної фази CoSb_3 елементами In і Yb. Подвійне легування дає можливість зменшити коефіцієнт теплопровідності k за рахунок великої різниці резонансних фононних частот, що підвищить ZT .

Ю.Н. Макогон, Г. Беддис, Т.И. Вербицкая,
М. Даниэль, Р.А. Шкарбань

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ – ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ТЕРМОЭЛЕКТРОНИКИ

Исследованы процессы фазообразования и структура в пленке $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})$ на подложке монокристаллического кремния $\text{Si}(001)$ со слоем оксида $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})$ методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и резистометрии. Установлено, что в пленочных композициях $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ после осаждения и после отжига формируется двухфазное состояние – антимониды CoSb_2 с моноклинной кристаллической решеткой и CoSb_3 с кубической кристаллической решеткой типа скутерудита. После отжига пленок в интервале 720–970 К происходит увеличение зерен обеих фаз, а выше 875 К появляются несплошности пленок.

Iu.M. Makogon, G. Beddies, T.I. Verbitska,
M. Daniel, R.A. Shkarban

FORMATION OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE IN NANOSIZE THIN FILM COMPOSITIONS $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ – FUNCTIONAL ELEMENTS OF THERMIONICS

By the methods of x-ray photography diffraction, scanning electron microscopy, atomic-power microscopy and resistometry, we investigate the processes of phase formation and structure in $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})$ thin film on the single-crystal silicon of $\text{Si}(001)$ substrate with the $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})$ oxide layer. We determine that the two-phase state – CoSb_2 antimonide with a monoclinic crystalline lattice and CoSb_3 with the cube crystalline lattice of skutterudite type is formed in $\text{CoSb}_{(1,82-2,51)}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ thin film compositions after deposition as well as after annealing. Furthermore, the grains size of both phases increases after the thin films annealing in an interval of 720–970 K, however, when it exceeds 875 K some discontinuity flaws appear on thin films.

1. Боднарук В.І. Напівпровідникові термоелектричні перетворювачі та прилади на їх основі // Термоелектрика. – 2005. – № 1. – С. 77–84.
2. He Q., Hu Sh., Tang X. The great improvement effect of pores on ZT in $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_3$ system // Applied physics letters 93. – 2008. – P. 1.

3. *Закордонец В.С., Логвинов Г.Н.* Термоэлектрическая добротность монополярных полупроводников ограниченных размеров // *Физика и техника полупроводников.* – 1997. – **31**, № 3. – С. 323–325.
4. *Епремян А.О., Арутюнян В.М., Ваганян А.И.* Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов. – 2005. – С. 7–18.
5. *Schlecht S., Böttner H.* Energiewandler mit grossem Zukunftspotenzial. *Nachrichten aus der Chemie // Thermoelektrika.* – 2008. – P. 136–139.
6. *Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A.* Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions // *Nature Materials.* – 2004. – **3(12)**. – P. 868–871.
7. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3-х т. – М.: Металлургия, 1997. – Т. 2. – С. 334–335.
8. *Peng J.Y., Alboni P.N., He J. et al.* Thermoelectric properties of (In, Yb) double-filled CoSb₃ skutterudite // *J. of applied physics.* – 2008. – **104**. – P. 1–5.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
18 травня 2010 року