

*Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів.
Актуальні задачі сучасних технологій – Тернопіль 19-20 листопада 2014.*

УДК 539.216.2:661.685

Ю.Н. Макогон докт. техн. наук, Я.С. Пересунько, Т.С. Досенко, Р.А. Шкарбань
Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, Украина

СУБЛИМАЦИЯ СУРЬМЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК Co-Sb

Yu.N. Makogon Dr., Prof., Ya.S. Peresunyko, T.S. Dosenko, R.A. Shkarban
SUBLIMATION OF Sb IN THE FORMATION OF NANOSCALE FILMS Co-Sb

В последнее десятилетие одним из наиболее перспективных материалов для использования в современном термоэлектричестве считаются наноразмерные пленки скуттерудитов на основе CoSb_3 благодаря их особым электрическим свойствам и структуре [1-2]. Скуттерудиты на основе CoSb_3 являются превосходным материалом для использования в термоэлектрических модулях, преобразующих солнечную энергию в электрическую [4]. Эффективность термоэлектрического материала определяется безразмерным фактором $ZT = S^2 T / \rho \kappa$, (где S – коэффициент Зеебека, ρ – электросопротивление, κ – теплопроводность, T – абсолютная температура) [5]. Большинство современных термоэлектрических материалов имеют $ZT \approx 1$, но для более эффективной работы материала ZT должно иметь значение $\approx 2-3$. Для повышения ZT материалы должны иметь низкое электросопротивление, высокий коэффициент Зеебека и низкую теплопроводность. Предполагается, что использование наноразмерных пленок, в частности CoSb_3 , позволит уменьшить термическую проводимость κ , не влияя на S и ρ [6].

Однако CoSb_3 склонен к сублимации Sb при повышенных температурах, что может привести к изменению термоэлектрических свойств материала. Продукты сублимации могут диффундировать или конденсироваться на теплоизоляционных материалах и холодной стороне соседнего элемента, что может привести к короткому замыканию в электрическом поле [3]. В связи с этим важно оценить термическую стабильность материала на основе CoSb_3 , которая играет важную роль особенно для наноразмерных пленок.

Пленки состава CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) толщиной 30 нм получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке монокристаллического кремния Si (001) со слоем оксида SiO_2 толщиной 100 нм. Сурьму осаждали с помощью эффузера, нагретого до температуры 470°C , с постоянной скоростью $0,3 \text{ \AA}/\text{с}$. Для изменения химического состава пленок изменялась скорость осаждения Co в интервале $0,027 - 0,049 \text{ \AA}/\text{с}$. Давление в рабочей камере – $7 \cdot 10^{-9}$ Па. Температура подложки составляла 20°C и 200°C . Содержание Co определялось по плотности светового потока в молекулярном пучке.

Химический состав пленки определялся методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) с использованием ионов He^+ с энергией 1,7 МэВ. Точность метода составила ± 1 ат.%. Толщина пленки определялась моделированием РОР-спектров с использованием программы “Simnra” для обработки РОР-результатов. Статистическая величина погрешности при измерении толщины пленки составила ± 1 нм. Это было подтверждено рентгеновской рефлектометрией. Для термической обработки пленки были использованы отжиги в вакууме в интервале температур $300-700^\circ\text{C}$ продолжительностью от 30 с до 5 час.

Определение структурно-фазового состава пленок проведено методом рентгеноструктурного фазового анализа - методом Дебая-Шеррера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей и на дифрактометре ULTIMA IV Rigaku с использованием

излучения $\text{Cu } k_\alpha$ в геометрии Брега-Брентано. Электропроводящие свойства пленок исследованы резистометрически с использованием четырехзондового метода.

Установлено, что фазовый состав и структура пленок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$), осажденных на подложку SiO_2 (100 нм) $\text{Si}(001)$ при комнатной температуре, зависят от концентрации Sb и последующей термической обработки. В пленках CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) после осаждения наблюдается рентгеноаморфное состояние. Кристаллизация аморфных пленок CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) происходит при нагреве в интервале $\approx 140 - 200^\circ\text{C}$. В пленках с большим содержанием Sb температурный интервал кристаллизации увеличивается и смещается в сторону больших температур.

Установлено, что при температуре подложки 200°C во время осаждения в пленках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) формируется поликристаллическое состояние без текстуры. С увеличением концентрации Sb формирование фазового состава происходит в той же последовательности, как это предусматривается диаграммой фазового равновесия для массивного состояния системы Co-Sb.

При отжигах рентгеноаморфных и кристаллических пленок выше температуры 300°C наряду с кристаллизацией наблюдается интенсивный процесс сублимации Sb, как избыточной кристаллической, так и из антимонидов CoSb_2 и CoSb_3 согласно следующим схемам: $\text{CoSb}_2 \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_2 + \text{CoSb}$, $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$, $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3$.

Более интенсивный процесс сублимации Sb наблюдается при отжиге рентгеноаморфных пленок. Энергия активации при отжигах в вакууме рентгеноаморфных пленок CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 3,4$) составляет около 65 (кДж/моль), что в $\approx 2-3$ раза меньше по сравнению с пленками кристаллического состава.

Кристаллические пленки составов CoSb_x (30 нм) ($3,2 \leq x \leq 4,2$) термостабильны до температуры $\approx 300^\circ\text{C}$.

Литература

1. G.A. Slack, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe (CRC, Boca Raton, 1995), p. 407.
2. M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, C. Candolfi, J. Hejtmanek, C. Stiewe, and E. Müller, Applied Physics Letters, **101**: 222105 (2012).
3. Degang Zhao, Changwen Tian, Yunteng Liu, Chengwei Zhan, Lidong Chen, Journal of Alloys and Compounds, **509**: 3166–3171 (2011).
4. Jorge García-Cañadas, Anthony V. Powell, Andreas Kaltzoglou, Paz Vaqueiro, and Gao Min, Journal of Electronic Materials, **42**, No. 6: 1369-1374 (2013).
5. Taichao Su, Chunyuan He, Hongtao Li, Xin Guo, Shangsheng Li, Hongan Ma, and Xiaopeng Jia, Journal of Electronic materials, **42**, No. 1: 109-113 (2013).
6. M. Daniel, M. Friedemann, N. Jöhrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, M. Albrecht, Phys. Status Solidi, A 210, No. 1: 140-146 (2013).