

Структурно-фазовый состав в наноразмерных пленочных композициях $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) после осаждения и после отжига

Ю. Н. Макогон, Е. П. Павлова, С. И. Сидоренко, Г. Беддис,
М. Даниэль, Т. И. Вербицкая, Р. А. Шкарбань,
С. Е. Богданов

Национальный технический университет Украины “Київський політехнічний інститут”

^{*}Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, Germany

^{**}Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Методами физического материаловедения установлено, что кристаллическая скуттерудитная фаза CoSb_3 в наноразмерной пленочной композиции (НПК) $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) формируется при осаждении на подложку, нагретую выше 200°C , и содержании Sb более 72% (ат.), что меньше, чем следует из диаграммы фазового равновесия для массивного состояния системы Co—Sb . Образование антимонида CoSb_3 в НПК, осажденных на подложку при комнатной температуре, происходит в интервале концентраций Sb 73,9—82,7% (ат.) и при отжигах в интервале температур $200—500^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: наноразмерная пленочная композиция, термоэлектрическая эффективность, фаза, скуттерудит, антимонид, отжиг.

Введение

Термоэлектрика — приоритетное направление развития науки и техники, которое исследует прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и процессы, происходящие при термоэлектрическом охлаждении. Перспективными для использования в качестве термоэлектрических материалов могут быть наноразмерные антимониды металлов: CoSb_3 , RhSb_3 , IrSb_3 [1]. Нынешние термоэлектрические элементы имеют максимум добротности ZT лишь в области 1. Термоэлектрическая эффективность ZT рассчитывается по формуле

$$ZT = S^2 \sigma T / (k_s + k_\phi),$$

где S — коэффициент Зеебека [2, 3]; σ — электропроводность; T — температура; k — общий коэффициент теплопроводности, $k = k_s + k_\phi$ (k_s — теплопроводность, обеспечиваемая электронами, k_ϕ — теплопроводность, обеспечиваемая фононами).

Теоретические расчеты показывают, что термоэлектрическая эффективность может достичь значения $ZT \geq 2$. Причем при уменьшении размеров термоэлектрическая эффективность наноматериалов растет. Это объясняется тем, что в субмикронных образцах уменьшается электрон-фононное взаимодействие, поэтому фононная подсистема, будучи адиабатически изолированной, почти не принимает участия в переносе тепла от

нагревателя к охладителю. Теоретические и экспериментальные исследования направлены на получение материалов с высокими параметрами термоэлектрических свойств [4, 5].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния физико-технологических параметров осаждения и термической обработки на формирование фазового состава и структуры наноразмерных пленочных композиций (НПК) $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001).

Методика эксперимента

Исследованные НПК, состоящие из пленки CoSb толщиной 30 нм, осажденной на подложку монокристаллического кремния Si (001) со слоем оксида SiO_2 толщиной 100 нм, получали методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Сурьму осаждали с помощью эффузера, нагретого до температуры 470 °С, со скоростью 0,03 нм/с. Содержание Sb в молекулярном пучке рассчитывали по плотности светового потока. Кобальт осаждали электронно-лучевым методом со скоростью 0,004 нм/с. Время осаждения двух металлов составляло 15 мин, давление в рабочей камере — $9,3 \cdot 10^{-11}$ Па. Температуру подложки T_n поддерживали при 20, 100, 200 и 300 °С [6]. Толщину пленки определяли методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Для термической обработки НПК использованы отжижки в атмосфере азота в интервале температур 200—700 °С с шагом 50 °С и выдержкой 30 с при каждой температуре.

Структурно-фазовый состав НПК $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) устанавливали с помощью методов физического материаловедения: рентгеноструктурного фазового анализа (метод Дебая—Шеррера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей, дифрактометрический метод), резистометрии (четырёхзондовый метод), растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Результаты и их обсуждение

Отработка технологии получения наноразмерных пленочных композиций состава CoSb_3 предполагает учет такого фактора, как испарение Sb . На рис. 1 представлены зависимости содержания Sb в осажденной пленке от содержания Sb в молекулярном пучке (зависимость имеет линейный характер) и от температуры подложки в момент осаждения. С увеличением температуры подложки с 20 до 300 °С содержание Sb в осажденной пленке уменьшается на 10—15% (ат.). Это свидетельствует об испарении Sb в процессе осаждения пленки. В то же время в осажденной пленке содержание Sb больше, чем в молекулярном пучке. Содержание элементов в молекулярном пучке, определенное по плотности светового потока, отличается от их содержания в осажденной пленке, которое определяли методом РОР, потому что химический состав формирующейся пленки изменяется в соответствии с коэффициентами адгезии элементов в процессе осаждения.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что во всех исследуемых НПК $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001), осажденных на подложку, нагретую до температур 20—100 °С, наблюдается рентгеноаморфное состояние (табл. 1). Идентификация фаз на рентгенограммах НПК $\text{CoSb}_{1,82-2,51}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) при содержании Sb 64,5—71,5% (ат.) показала, что пленки после осаждения на подложку,



Рис. 1. Зависимость содержания Sb в осажденной пленке от содержания Sb в молекулярном пучке (а) и от температуры нагрева подложки (б).

нагретую до 200 °С, и после отжига при температурах 450 и 700 °С имеют две фазы: антимониды CoSb_2 и CoSb_3 (табл. 1).

Идентификация фаз на дифрактограммах НПК $\text{CoSb}_{2,98-3,39}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) при содержании Sb 74,9—77,22% (ат.) выявила, что пленки после осаждения на подложку при комнатной температуре и нагретую до 100 °С рентгеноаморфны, о чем свидетельствует диффузное гало (рис. 2, а). После отжига при температуре 300 °С формируется антимонид CoSb_3 (рис. 2, б). Увеличение температуры отжига до 500 и 700 °С не приводит к качественному изменению фазового состава НПК. Структура пленки также остается однофазной (рис. 2, в, г).

Как следует из табл. 1, в наноразмерных пленках, осажденных на подложку при комнатной температуре и нагретую до температуры 100 °С, наблюдается аморфное состояние. Увеличение температуры подложки до 200 и 300 °С приводит к формированию двух возможных антимонидов — CoSb_3 и CoSb_2 . При этом в некоторых составах сохраняется свободный Sb. Образование необходимой кристаллической скуттерудитной фазы CoSb_3 в НПК происходит при температуре подложки 200 °С и при содержании Sb 72—77% (ат.), то есть при более низком по сравнению с диаграммой фазового равновесия Co—Sb для массивных состояний, согласно которой антимонид CoSb_3 образуется при концентрации Sb \approx 76% (ат.) [7, 8].

Т а б л и ц а 1. Влияние температуры подложки на структурно-фазовый состав наноразмерных пленок $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)

Температура подложки, °С	Содержание сурьмы в пленке, % (ат.)			
	64—70	70—72	72—77	>77
20	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние
100	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние	Рентгено-аморфное состояние
200	CoSb_2	CoSb_2 — CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3 —Sb
300	CoSb_2 ; CoSb_2 — CoSb_3	CoSb_2 —Sb	—	—

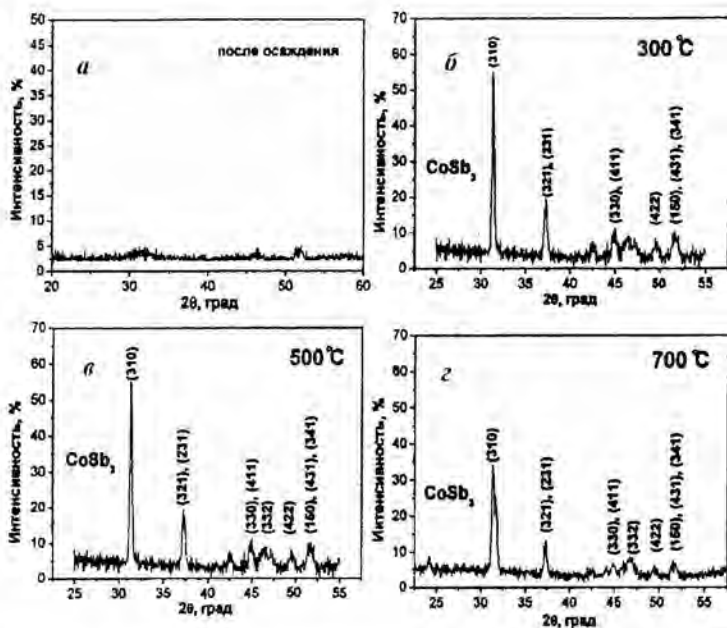


Рис. 2. Дифрактограммы образцов НПК $\text{CoSb}_{2,98-3,39}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) после осаждения (а) и после отжига при температурах 300 (б), 500 (в) и 700 °С (г).

Результаты исследования влияния температуры отжига на формирование фазового состава в наноразмерных пленках, осажденных на подложку при комнатной температуре, представлены на рис. 3. Во всем исследованном интервале температур (200—500 °С) в пленках с различным химическим составом содержание Sb после отжига уменьшается примерно на 5% (ат.).

Отжиг существенно влияет на структурно-фазовый состав НПК $\text{CoSb}_{2,41-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001). Кристаллизация аморфной структуры происходит после отжига при температуре 200 °С. Причем в пленках, содержащих менее 74,9% (ат.) Sb, отжики в интервале температур 200—500 °С вызывают кристаллизацию двух антимонидов CoSb_3 и CoSb_2 . При увеличении содержания Sb от 74,9 до 82,7% (ат.) в этом температурном интервале кристаллизуется лишь скуттерудит CoSb_3 (табл. 2). Происходит сублимация — переход вещества из твердого состояния в газообразное, при котором сурьма испаряется, вероятно, в результате диссоциации антимонидов CoSb_3 и CoSb_2 . Исследование морфологии поверхности НПК $\text{CoSb}_{1,82-2,51}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) с минимальным содержанием антимония в ин-

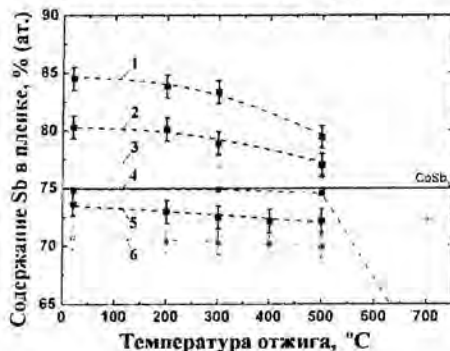


Рис. 3. Зависимость содержания Sb в осажденной пленке от температуры отжига для разного содержания Sb в пучке (% (ат.)): 1 — 84,5; 2 — 80,3; 3 — 77,2; 4 — 74,9; 5 — 73,6; 6 — 70,7.

Т а б л и ц а 2. Влияние температуры отжига на структурно-фазовый состав НПК $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001)

Содержание Sb в пленке, % (ат.)	Температура отжига, °C		
	200	300	500
74,0	CoSb_3 — CoSb_2	CoSb_3 — CoSb_2	CoSb_3 — CoSb_2
74,9	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
75,3	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
77,1	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
80,3	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
82,7	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
84,4	CoSb_3 —Sb	CoSb_3 —Sb	CoSb_3 —Sb

тервале 64,5—71,5% (ат.) подтвердило образование двух антимонидов CoSb_3 и CoSb_2 . Как можно видеть на рис. 4, белые области соответствуют фазе CoSb_2 , которая имеет большую плотность, а серые области — фазе CoSb_3 . Размер зерен фаз CoSb_2 и CoSb_3 в исследованных пленочных композициях после осаждения составляет порядка 100 нм. Повышение температуры отжига приводит к существенному изменению морфологии поверхности. Размер зерен антимонидов CoSb_2 и CoSb_3 увеличивается в среднем до 700 нм.

В зависимости от химического состава НПК (за исключением пленки $\text{CoSb}_{1,82}$) и температуры отжига возможно образование в пленке пор, их рост и исчезновение. Например, в НПК $\text{CoSb}_{2,4}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) поры наблюдаются после отжигов в интервале температур 550—650 °C. Они имеют размер 70—80 нм и равномерно распределены по

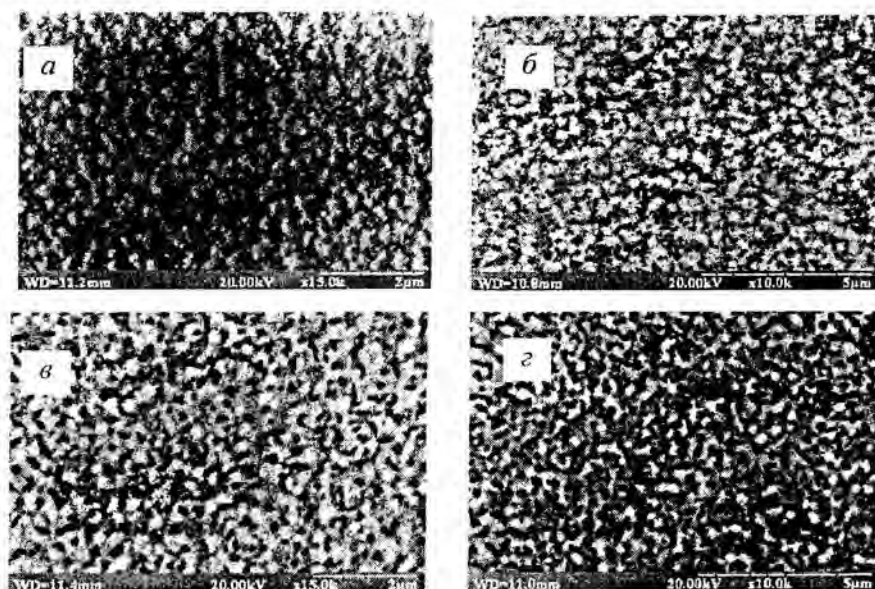


Рис. 4. Морфология поверхности образца НПК $\text{CoSb}_{2,4}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) после осаждения (а) и после отжигов при температурах 550 (б), 600 (в) и 650 °C (г).

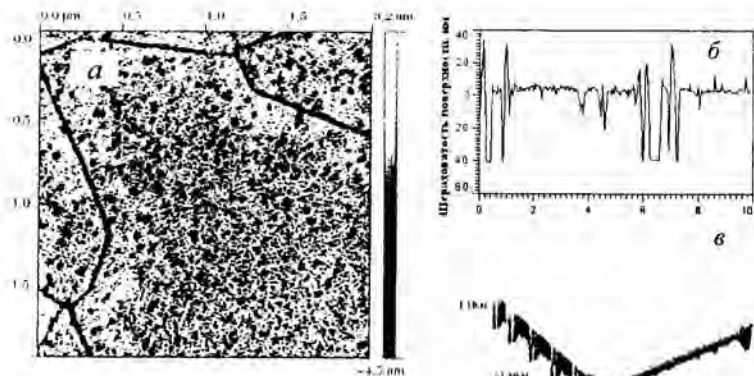


Рис. 5. Морфология (а), рельеф (б) и АСМ-снимок (в) поверхности НПК $\text{CoSb}_{2,98-3,39}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) после отжига при температуре 500°C .

поверхности (рис. 4, б). При повышении температуры отжига до 650°C и активизации диффузионных процессов размер пор увеличивается до 350 нм (рис. 4, в, з). Присутствие пор в структуре наноразмерных пленок способствует росту термоэлектрической эффективности ZT [2].

Увеличение содержания сурьмы приводит к тому, что в НПК $\text{CoSb}_{2,51}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) присутствие пор наблюдается и после осаждения. При повышении температуры отжига поры исчезают.

Исследование морфологии поверхности НПК $\text{CoSb}_{2,98-3,39}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) с большим содержанием Sb в интервале 74,9—77,2% (ат.) методом атомно-силовой микроскопии подтвердило наличие пор (рис. 5). В пленке также присутствуют поры. С помощью профилометра установлено, что глубина пор составляет около 30 нм, то есть поры проникают к подложке SiO_2 .

Резистометрический анализ НПК $\text{CoSb}_{2,41-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) после осаждения и отжигов показал, что в зависимости от содержания сурьмы электросопротивление изменяется от 1 до 20 мОм·см (рис. 6). При этом после отжигов НПК при температурах 300 и 500°C электросопротивление достигает максимального значения при содержании Sb 75,7% (ат.) (рис. 7). Для получения высокой электропроводности НПК

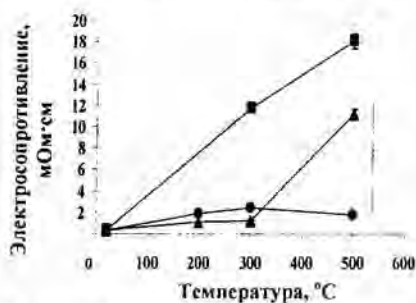


Рис. 6. Зависимость электросопротивления НПК $\text{CoSb}_{2,41-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) от температуры отжига и содержания Sb (% (ат.)): ● — 70,7; ■ — 75,7; ▲ — 84,5.

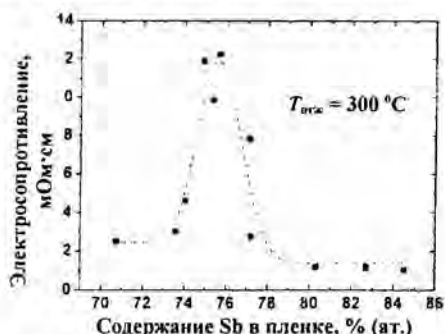


Рис. 7. Зависимость электросопротивления НПК $\text{CoSb}_{2,41-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) от содержания Sb после отжига при температуре 300°C .

необходимо, чтобы содержание сурьмы было больше или меньше на 3% (ат.). Высокая проводимость способствует увеличению термоэлектрической эффективности ZT . Последующие исследования направлены на повышение термоэлектрической эффективности дополнительным легированием скуттерудитной фазы CoSb_3 элементами In и Yb. Двойное легирование позволит уменьшить коэффициент теплопроводности k за счет большой разницы резонансных фононных частот, что повысит значение ZT [2, 9].

Выводы

Установлено, что в НПК $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)—Si (001) после осаждения на подложку, нагретую до температуры 20—100 °С, наблюдается аморфное состояние.

Формирование кристаллической скуттерудитной фазы CoSb_3 в НПК $\text{CoSb}_{2,98-3,39}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)—Si (001) происходит при осаждении на подложку при температуре выше 200 °С и содержании Sb более 72% (ат.), что меньше, чем следует из диаграммы фазового равновесия для массивного состояния системы Co—Sb.

Установлено, что кристаллическая фаза CoSb_3 в НПК $\text{CoSb}_{2,41-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)—Si (001), осажденных на подложку при комнатной температуре, образуется в широком интервале концентраций Sb 73,9—82,7% (ат.) и при отжигах в интервале температур 200—500 °С. Более высокое электросопротивление пленок после отжигов получено для НПК с концентрацией Sb 75,7% (ат.).

Выявлено, что содержание Sb в НПК $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)—Si (001) уменьшается в результате испарения при осаждении, с повышением температуры подложки от 20 до 200 °С.

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 // Appl. Phys. Lett. — 2008. — 93. — P. 042108.
3. Загордонец В. С., Логвинов Г. Н. Термоэлектрическая добротность монополярных полупроводников ограниченных размеров // Физика и техника полупроводников. — 1997. — 31, № 3. — С. 323—325.
4. Безносиков Б. В., Александров К. С. Кристаллохимия и прогноз соединений со структурой типа скуттерудита. — Красноярск, 2005. — С. 4—6.
5. Епрмян А. О., Арутюнян В. М., Ваганян А. И. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов. — 2005. — С. 10.
6. Yuasa S., Nagahama T., Fukushima A. et al. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions // Nature Mater. — 2004. — 3(12). — P. 868—871.
7. Feschotte P. et al. Les systemes binaires Fe—Sb, Co—Sb et Ni—Sb // J. of the Less Common Metals. — 1989. — 47(2).
8. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Металлургия, 1997. — Т. 2. — С. 334—335.
9. Peng J. Y., Alboni P. N., He J. et al. Thermoelectric properties of (In, Yb) double-filled CoSb_3 skutterudite // J. of Appl. Phys. — 2008. — 104. — P. 053710.

Структурно-фазовий склад в нанорозмірних плівкових композиціях $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) після осадження і після відпалів

Ю. М. Макогон, О. П. Павлова, С. І. Сидоренко, Г. Беддіс,
М. Даніель, Т. І. Вербицька, Р. А. Шкарбань, С. Є. Богданов

Методами фізичного матеріалознавства встановлено, що формування кристалічної скуттерудитної фази CoSb_3 в нанорозмірній плівковій композиції (НПК) $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 нм)— SiO_2 (100 нм)— Si (001) відбувається при осадженні на підкладку, нагріту вище 200°C , і вмісті Sb більше 72% (ат.), що менше, чим маємо із діаграми фазової рівноваги для масивного стану системи Co—Sb . Формування антимоніда CoSb_3 в НПК, осаджених на підкладку при кімнатній температурі, відбувається в інтервалі концентрацій Sb від 73,9 до 82,7% (ат.) і при відпалах в інтервалі температур $200\text{—}500^\circ\text{C}$.

Ключові слова: нанорозмірна плівкова композиція, термоелектрична ефективність, фаза, скуттерудит, антимонід, відпал.

The structural-phase composition in $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 nm)— SiO_2 (100 nm)— Si (001) nanoscaled film compositions after deposition and annealings

Yu. M. Makogon, O. P. Pavlova, S. I. Sidorenko, G. Beddis,
M. Daniel, T. I. Verbitska, R. A. Shkarban, S. E. Bogdanov

By methods of physical material science it is established that the formation of crystalline skutterudite CoSb_3 phase in the nanoscaled film compositions (NFC's) of $\text{CoSb}_{1,82-5,45}$ (30 nm)— SiO_2 (100 nm)— Si (001) occurs at deposition of ones on a substrate heated above 200°C and Sb content above 72% (at.), which is less than that from phase equilibrium diagram for the bulk Co—Sb system. Formation of CoSb_3 antimonide in NFC's which were deposited on substrate at room temperature occurs in concentration range of Sb from 73,9 to 82,7% (at.) and at annealings in temperature range of $200\text{—}500^\circ\text{C}$.

Keywords: nanoscaled film composition, thermoelectric efficiency, phase, skutterudite, antimonide, annealing.