

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

НА ПРАВАХ РУКОПИСУ

ШКАРБАНЬ РУСЛАН АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 539.216. 2:661.685

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ І
СТРУКТУРИ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК Co-Sb НА ПІДКЛАДКАХ З
ТЕРМІЧНО ОКИСНЕНОГО МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ**

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

Дисертація
на здобуття вченого ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
доктор технічних наук, професор
Макогон Юрій Миколайович

Київ – 2016

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	14
1.1 Природа термоелектрики. Области застосування.....	14
1.2 Критерій ефективності термоелектричних матеріалів – ZT	16
1.3 Традиційні термоелектричні матеріали	18
1.4 Нові концепції для пошуку високоефективних термоелектричних матеріалів	22
1.5 Скутерудит CoSb_3 і його загальна характеристика	25
1.5.1 Термоелектричні властивості скутерудитів CoSb_3 в масивному стані	28
1.5.2 Вплив нанорозмірності на термоелектричні характеристики матеріалів	34
1.6 Висновки до розділу 1	40
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ, ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ І ДОСЛІДЖЕНЬ.....	42
2.1 Методи осадження та вплив їх фізико-технологічних параметрів на хімічний склад нанорозмірних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) на підкладках $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$	42
2.2 Методи термічної обробки плівок Co-Sb	47
2.2.1 Відпал плівок Co-Sb в атмосфері азоту.....	47
2.2.2 Відпал плівок Co-Sb у вакуумі	48
2.3 Методики досліджень	48
2.3.1 Рентгеноструктурний фазовий аналіз	48
2.3.1.1 Рентгеноструктурний метод визначення кількісного фазового складу	51
2.3.1.2 Рентгенотензометрія – метод визначення механічних напружень в плівках.....	52

	3
2.3.2 Методи визначення хімічного складу плівок Co-Sb.....	54
2.3.2.1 Мас-спектрометрія вторинних нейтралей.....	54
2.3.2.2 Метод Резерфордівського зворотного розсіювання.....	56
2.3.3 Резистометричні дослідження	58
2.3.4 Методи дослідження морфології поверхні плівок Co-Sb	60
2.3.4.1 Растрова електронна мікроскопія	60
2.3.4.2 Атомно-силова мікроскопія	65
2.4 Висновки до розділу 2	67
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА І ФАЗОВИЙ СКЛАД НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 20°C І 200°C МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ.....	68
3.1 Структура і фазовий склад плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 3,5$) (72-78 ат.% Sb), осаджених за кімнатної температури	68
3.2 Кристалізація плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb) при нагріві у вакуумі	69
3.3 Структура і фазовий склад плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), осаджених при температурі 200°C	73
3.4 Зміна морфології поверхні осаджених плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,3$) (65-77 ат.% Sb) в залежності від вмісту сурми	80
3.5 Електропровідні властивості осаджених плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb).....	87
3.6 Висновки до розділу 3.....	89
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА АТМОСФЕРИ ВІДПАЛУ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРУ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) НА ПІДКЛАДКАХ $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$.....	91

4.1	Вплив температури відпалу у вакуумі на фазоутворення в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,0$) (65-75 ат.% Sb)	91
4.2	Вплив температури відпалу у вакуумі на формування фазового складу і структури в плівках з надлишком сурми $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 < x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)	96
4.3	Формування структури і фазового складу в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 < x \leq 3,3$) (65-77 ат.% Sb) при відпалах в атмосфері азоту	102
4.4	Зміна хімічного складу плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) при сублімації	105
4.5	Зміна морфології поверхні плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) при відпалах у вакуумі та атмосфері азоту	108
4.6	Висновки до розділу 4	117
<p>РОЗДІЛ 5 ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ, МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)</p>		
5.1	Зміна фазового складу в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb) при відпалах у вакуумі в інтервалі (300-500)°C з витримкою 0,5-5 год	118
5.2	Визначення енергії активації сублімації Sb в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)	122
5.3	Зміна механічних напружень при відпалах у вакуумі плівки з надлишком сурми $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та їх взаємозв'язок зі зміною фазового складу і структури	124
5.4	Електроопір плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,1$) (75-80 ат.% Sb) при нагріві та після відпалу у вакуумі	128
5.5	Оцінка впливу фактора нанорозмірності на коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT плівок CoSb_3 (75 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb).....	131

	5
5.6 Висновки до розділу 5	134
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	137

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

АСМ – атомно-силова мікроскопія

РЗР – Резерфордівське зворотне розсіювання

МПО – молекулярно-променевого осадження

МСВН – мас-спектрометрія вторинних нейтралей

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання

S – коефіцієнт Зеєбека

σ – електропровідність

ρ – питомий електроопір

k_{el} – електронна складова теплопровідності

k_{ph} – фононна складова теплопровідності

Z – добротність

ZT – коефіцієнт термоелектричної ефективності

a – параметр кристалічної ґратки

E_a – енергія активації

ВСТУП

Актуальність теми. Енергозбереження – є важливою складовою економічного розвитку країн. Більша частина електроенергії виробляється за допомогою теплових машин з низьким ККД (менше 40 %). Тобто більше половини енергії даремно розсіюється у вигляді тепла. А тому, термоелектрика, яка основана на ефектах Зеебека – прямому перетворенні теплової енергії в електричну та Пельтьє – зворотному термоелектричному охолодженні, є одним із пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки.

Ефективність конверсії тепла в електрику залежить від властивостей матеріалу і визначається безрозмірною величиною ZT – коефіцієнтом термоелектричної ефективності, яка була запропонована А.Ф. Іоффе. Параметр ZT розраховується за формулою $ZT = S^2 T \sigma / k$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, T – температура, $k = k_{el} + k_{ph}$ – загальний коефіцієнт теплопровідності, де k_{el} і k_{ph} – електронна та фононна складові теплопровідності [1]. Сучасні традиційні термоелектричні матеріали (Bi_2Te_3 , PbTe , $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$) мають відносно низький коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT \sim 0,6$.

Проблеми, що виникають при пошуку нових більш ефективних термоелектричних матеріалів, викликані тим, що такий матеріал повинен мати одночасно високу електропровідність і низьку теплопровідність. Ці дві характеристики зазвичай супроводжують один одну і їх незалежна зміна довгий час залишалася практично нездійсненою задачею. Новий напрямок пошуку термоелектричних матеріалів виник в 1995 р., коли Г. Слек запропонував теорію під назвою "Фононне скло – електронний кристал". Це група особливих матеріалів, які можуть добре проводити електричну енергію (як кристалічний провідник) і погано проводити теплову енергію (як скло), до яких відносяться антимоніди Me-Sb , арсеніди Me-As , де $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Ni}$. Таким чином, з'являється можливість збільшення енергетичного фактора $S^2 T \sigma$ при одночасному зменшенні теплопровідності k . В даний час найбільш перспективним матеріалом являється антимонід кобальту – CoSb_3

(скутерудит). Один із шляхів збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності 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 в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен, які можуть бути нанорозмірними. Сьогодні **актуальними матеріалознавчими завданнями** в галузі термоелектрики є: по-перше, створення нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів з високим $ZT > 1$ при високих температурах експлуатації; по-друге, встановлення зв'язку між фазовим складом, структурою, властивостями, стабільністю роботи і експлуатаційною надійністю при переході до нанорозмірних матеріалів для підвищення конкурентоздатності з іншими способами генерації електроенергії. При цьому термічна обробка є ключовою технологічною операцією при створенні нового функціонального матеріалу з високими термоелектричними властивостями та експлуатаційними характеристиками. Крім того, практично відсутні дослідження щодо формування плівок на основі скутерудиту CoSb_3 методами фізичного осадження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики металів Інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут” в рамках ініціативної теми «Формування нанорозмірних плівок на основі CoSb_3 як функціональних елементів термоелектрики» (№ Державної реєстрації 0112 U006636, 2011-2013 рр.). Робота також виконувалась в рамках двох спільних українсько-німецьких ДААД-проектів наукової програми ім. Л. Ейлера: «Фазоутворення в плівках $\text{CoSb}_{(3-4)}(30 \text{ нм})$ на підкладках- $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ » (грант № 08/01145, 2008 р.) та «Фазоутворення, структура та електрична провідність в плівках $\text{CoSb}_{(1,82-3.5)}(30 \text{ нм})$ на підкладках- $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ » (грант № 50744282, 2010 р.). В процесі виконання зазначених робіт здобувач приймав безпосередню активну

участь у розробці планів досліджень та проведенні експериментів для вирішення матеріалознавчих завдань, обробці отриманих результатів, обґрунтуванні та формулюванні висновків, написанні статей та тез доповідей.

Метою роботи є встановлення закономірностей процесів термостимульованого формування фазового складу і структури в нанорозмірних плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) з концентрацією Sb від 65 ат.% до 81 ат.%, отриманих методом молекулярно-променевого осадження на підкладках SiO_2 (100 нм)/Si(001).

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися наступні **завдання дослідження**:

- Встановити вплив температури підкладки та вмісту сурми на формування фазового складу і структури в осаджених плівках Co-Sb.
- Дослідити вплив умов термічної обробки: температури і середовища відпалу (вакуум, атмосфера азоту) на формування фазового складу і структури в плівках Co-Sb.
- Встановити взаємозв'язок між фазовим складом, структурою плівок на основі CoSb_3 та механічними напруженнями.
- Визначити термічну стабільність плівок Co-Sb.
- Оцінити вплив фактору нанорозмірності на коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT плівок на основі CoSb_3 .

Об'єкт дослідження – закономірності процесу формування фазового складу і структури в плівках Co-Sb при осадженні на підкладки SiO_2 (100 нм)/Si(001) при температурах 20°C і 200°C та при термічній обробці у вакуумі та атмосфері азоту.

Предмет дослідження – структура, фазовий склад та електрофізичні властивості плівок Co-Sb на підкладках SiO_2 (100 нм)/Si(001) після осадження і термічної обробки у вакуумі та атмосфері азоту.

Методи дослідження. В роботі використано комплекс сучасних методів фізичного матеріалознавства. Фазовий склад і структуру визначали

рентгеноструктурним фазовим аналізом – методом Дебая-Шерера з фотографічною реєстрацією дифрагованих рентгенівських променів, а також за допомогою зйомок на дифрактометрах ДРОН УМ-1 та Rigaku Ultima IV зі сцинтиляційними лічильниками. Електричний опір плівок вимірювали чотирьохзондовим методом. Морфологію поверхні плівок досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання механічних напружень були проведені за допомогою рентгенівської тензометрії – методу $\sin^2\psi$. Хімічний аналіз проводили методами Резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) та мас-спектрометрією вторинних нейтралей (МСВН).

Наукова новизна отриманих результатів. Всі результати, представлені в дисертаційній роботі, є наслідком вирішення оригінальних наукових завдань, які вперше було сформульовано та вирішено. Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в тому, що автором вперше:

1. Виявлено, що зміна температури підкладки при осадженні нанорозмірних плівок Co-Sb в концентраційному інтервалі (65-81) ат.% Sb дозволяє регулювати структурний стан:

– осадження на підкладки за кімнатної температури ($\sim 20^\circ\text{C}$) призводить до формування рентгеноаморфного стану з розширеною областю гомогенності фази CoSb_3 (75-80) ат.% Sb після кристалізації при подальшому нагріві;

– при збільшенні температури підкладки до 200°C утворюється кристалічний стан і закономірності формування фазового складу в плівках Co-Sb визначаються послідовністю, що є аналогічною діаграмою фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb з утворенням гомогенної фази CoSb_3 при ~ 75 ат.% Sb.

2. Показано, що термічна обробка, як у вакуумі, так і в атмосфері азоту, плівок Co-Sb з концентрацією Sb від 65 ат.% до 81 ат.% за температур вищих 300°C призводить до перебігу структурно-фазових перетворень за наступними схемами: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$,

$\text{CoSb}_2 \xrightarrow{>500-600^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_2 + \text{CoSb}$ внаслідок зростаючої зі збільшенням температури відпалу здатності атомів Sb до сублімації як з рентгеноаморфного або кристалічного станів, так і з антимонідів кобальту CoSb_2 та CoSb_3 .

3. Вперше визначено, що плівки на основі CoSb_3 термічно стабільні до $\sim 300^\circ\text{C}$. Більш інтенсивний процес сублімації Sb при відпалі вище 300°C рентгеноаморфних плівок відображається у меншій (у 2-3 рази) енергії активації сублімації Sb, ніж у плівках з кристалічним станом, де хімічні зв'язки вже сформовані.

4. Встановлено, що ефект підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT до ~ 1 при 500°C в плівці CoSb_3 (30 нм), що в ~ 8 разів більше в порівнянні з матеріалом у масивному стані, визначається фактором нанорозмірності та обумовлюється підвищеною дефектністю структури за рахунок появи пор, зменшення розміру зерен при відпалі та збільшеної протяжності міжзеренних границь внаслідок термічно активованих процесів дифузійного фазоутворення і часткової сублімації атомів сурми.

Практичне значення отриманих результатів. Отриманні в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності щодо формування плівок Co-Sb показали, що перехід до нанорозмірності дозволяє розширити область гомогенності фази скутерудиту CoSb_3 на 5 ат.% в концентраційному інтервалі (75-80) ат.% Sb з термічною стабільністю до 300°C і коефіцієнтом термоелектричної ефективності $ZT \approx 1$. Це дозволяє рекомендувати досліджувати плівки Co-Sb в якості нового більш ефективного функціонального елементу термоелектрики.

Результати роботи використовуються у навчальному процесі в Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут” при проведенні лабораторних практикумів матеріалознавчого спрямування, а також при виконанні науково-дослідних робіт за програмами підготовки бакалаврів та магістрів.

Особистий внесок здобувача. Автор приймав участь на всіх етапах дослідження: постановці задачі, одержанні плівок, розробці режимів термічної обробки, плануванні та проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, оформленні матеріалів до публікацій. Безпосередньо автором проведено термічні відпали, рентгеноструктурні, електронно-мікроскопічні та резистометричні дослідження, аналітичні розрахунки.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на таких наукових конференціях: Ukrainian-Hungarian Days for the Extending of the Bilateral Cooperation “Participated countries: Ukraine, Hungary, Slovak Republic, Romania, Czech Republic” (3rd-4th November 2009, Uzhhorod); 13th Joint Vacuum Conference (20-24 June 2010, Slovak Republic); 20-ой Международной конференции “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии” (13-17 сентября 2010 г., Севастополь); 10-ой Международной научно-практической конференции “Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности” (9-11 грудня 2010 г., Санкт-Петербург, Россия); II-ой Международной научной конференции “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина” (19-22 октября 2010 г., Киев); XVI-ой Международная научно-практическая конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Современные техника и технологии” (12-16 апреля 2010 г., Томск, Россия); III-ая международная конференция “HighMatTech” (3-7 октября 2011 г., Киев); International Conference “Functional Materials” (3-8 Oktober 2011 г., Ukraine, Crimea, Partenit), II-а Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (16-18 листопада 2011 р., Київ); International Workshop “Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Nanoscale” (26-29 September 2012, Eger, Hungary); 23-ой Международной конференции “СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии” (9-13 сентября 2013 г., Севастополь); XIV-International Conference «Physics and Technology of thin Films and Nanosystems» (May, 20-

25, 2013 year, Ivano-Frankivsk); IV-ая Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» - НАНСИС-2013 (19-22 ноября 2013 г., Киев); III-я Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (19-20 листопада 2014 р., Тернопіль); Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах» (26-28 травня 2015 р., Вінниця); V-ая международная конференция “HighMatTech” (5-8 октября 2015 г., Киев); Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5» (3-5 грудня 2015 р., Київ).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 25 наукових праць: 9 статей у провідних фахових виданнях, з них 3 в іноземних виданнях та 2 у виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus; 16 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 150 сторінок. Дисертація містить 4 таблиці, 77 рисунків, список використаних джерел з 121 найменування.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Природа термоелектрики. Області застосування

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13 ТВт. До кінця цього століття прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії. Все це ставить нові виклики, які визнають енергетику як пріоритетну основу сьогодення: пошук нових, екологічно чистих та поновлюваних перспективних джерел енергії [2].

Енергетична безпека – це розвиток нетрадиційних, зокрема, відновлюваних джерел енергії. Тому, вирішення проблеми енергетичної безпеки через підвищення значення альтернативної енергії є ключовим питанням як науки, так і економіки. Термоелектрична генерація є одним із перспективних, а в деяких випадках єдиною доступним джерелом перетворення теплової енергії в електричну (ефект Зеебека). Генератори, створені на основі термоелектричного ефекту, використовують не лише для перетворення сонячного тепла в електрику, але й тепла, яке виділяється від багатьох інших джерел, як наприклад, автомобільних відпрацьованих газів, термальних вод, навіть людського тіла чи окремих його органів. З іншого боку, термоелектричні модулі можуть бути використані для систем охолодження, в тому числі, холодильників (ефект Пельтьє). До середини ХХ століття термоелектрика дуже повільно розвивалася, однак, використання напівпровідникових матеріалів спричинило широке практичне застосування таких генераторів. Враховуючи вкрай високу надійність термоелектричних пристроїв (твердотільні пристрої без рухомих частин), вони мають широке застосування в якості охолоджувачів інфрачервоних датчиків, комп'ютерних процесорів, як джерела живлення для катодного захисту нафто- і газопроводів; перетворення тепла природних джерел (наприклад,

геотермальних вод) в електричну енергію; забезпечення живлення різних пристроїв телеметрії та автоматики на об'єктах, віддалених від ліній електропередачі; вимірювання теплових потоків; забезпечення автономним живленням малопотужних електронних пристроїв (бездротові датчики) за рахунок накопичуваної енергії, яка збирається за наявності мінімальних перепадів температур (менше 10°C); отримання електричної енергії на сонячних концентраторах за рахунок різниці температури. Термоелектричні пристрої володіють такими унікальними якостями, як повна автономність, висока надійність, простота експлуатації, безшумність та довговічність [3, 4].

Недоліком цих пристроїв ще й на сьогодні є їх низька ефективність, що обмежує більш широке практичне застосування. Якщо вдасться суттєво покращити термоелектричну ефективність, тоді пристрої, які базуються на термоелектричному ефекті, зможуть стати важливою частиною вирішення енергетичної проблеми сьогодення. Слід зазначити, що існують області, де термоелектрика є необхідною та незамінною. Такі перетворювачі використовуються як джерела електрики на космічних апаратах, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичному й науковому устаткуванні. Однак для нових та економічно вигідних промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності [4].

Існують два важливі ефекти, які закладені в основу термоелектричних явищ: Зеебека і Пельт'є. Ефект Зеебека – це виникнення електрорушійної сили в електричному ланцюгу, що складається з двох різнорідних провідників, контакти між якими знаходяться при різних температурах [5].

Протилежним до ефекту Зеебека є «ефект Пельт'є», що відкритий французом Жаном-Шарлем Пельт'є у 1834 році. Ефект Пельт'є – це нагрівання чи охолодження контакту двох різнорідних провідників при проходженні через нього електричного струму. Класична теорія пояснює «ефект Пельт'є» тим, що при переході електронів провідності із одного металу в інший їх рух прискорюється або сповільнюється через наявність

внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У випадку прискорення, кінетична енергія електронів збільшується, що проявляється у вигляді тепла. У протилежному випадку кінетична енергія зменшується, при цьому енергія поповнюється за рахунок енергії теплових коливань атомів другого провідника і починається процес охолодження [6].

Термін «термоелектрика» вперше ввів датський фізик Ганс Крістіан Ерстед, який крім того також створив перший термоелемент та винайшов першу термоелектричну батарею (генератор) на основі пари металів Pb-Bi. Джон Релей у 1885 р. сформулював основні вимоги до матеріалів для термоелектричних батарей: високі значення коефіцієнта Зеєбека (S) і електропровідності (σ) та низькі значення теплопровідності (κ). Він вперше запропонував використовувати ефект Зеєбека для генерування електроенергії. З 1886 року бере свій початок сучасна термоелектрична термометрія та промислове виробництво термоелектричних термометрів завдяки системному вивченню термопар Анрі ле Шательє [6].

1.2 Критерій ефективності термоелектричних матеріалів – ZT

Основні положення теорії термоелектричного перетворення енергії за допомогою напівпровідників були сформульовані приблизно 65 років тому назад Абрамом Федоровичем Іоффе та його учнями [1, 7, 8]. Запропоновані радянськими вченими в ті роки телуриди і селеніди вісмута залишаються на сьогодні одними з найвисокоєфективніших термоелектричних матеріалів.

Загальновідомо, що добротність термоелектричного матеріалу Z визначається наступною формулою [1, 7, 8]:

$$Z = S^2 \sigma / k \quad (1.1)$$

де S – коефіцієнт Зеебека, B/K ;

σ – електропровідність, Cm/m ;

k – коефіцієнт теплопровідності, $Bm/(m \cdot K)$.

Оцінку ефективності матеріалу за різних температур T проводять за допомогою параметра ZT (коефіцієнт термоелектричної ефективності або коефіцієнт термоелектричного перетворення), що запропонований вченим Іоффе, і знаходять за формулою [1, 7, 8]:

$$ZT = S^2 \sigma T / k \quad (1.2)$$

Збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності завжди розуміється як оптимізація всього набору параметрів і не може бути досягнуто за рахунок підвищення або зведення до мінімуму одного із включених змінних. Високоефективний термоелектричний матеріал повинен мати високий коефіцієнт Зеебека, а також високу електричну провідність і теплову провідність. Для отримання матеріалу з максимально можливою ефективністю електричну і теплову провідність необхідно оптимізувати незалежно одну від одної. Відомо, що у напівпровідників тепло переносять вільні носії заряду (пустоти або заряди), а також фонони: $k = k_{el} + k_{ph}$. Вклад фононів в теплову провідність є роздільним з електричною провідністю і легування для оптимізації термоелектричної ефективності застосовується для зменшення переносу тепла за рахунок розсіювання фононів. На даний час використовують різні підходи для зменшення фононної складової теплопровідності. Для застосування в якості термоелектриків розглядають напівпровідники з високою концентрацією носіїв заряду ($10^{20}/cm^3$), що сприяє збільшенню параметра ZT (рис. 1.1) [9].

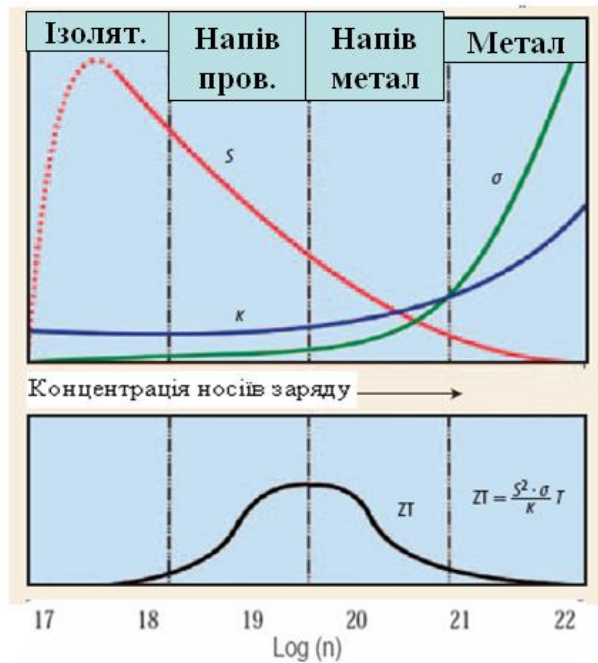


Рисунок 1.1 – Вплив концентрації носіїв заряду на коефіцієнт Зеєбека S , електричну провідність σ , теплопровідність κ і коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT [9]

Згідно графіка залежності ZT від кількості носіїв заряду напівпровідникові структури є оптимальними для отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT .

1.3 Традиційні термоелектричні матеріали

Практичне використання ефекту термоелектричної генерації струму і зворотнього ефекту термоелектричного охолодження здійснюється за допомогою традиційних термоелектричних матеріалів телуридів вісмуту і свинцю уже протягом півстоліття без суттєвого підвищення їх ефективності. Телуриди вісмуту і свинцю являються першими сполуками на основі яких були створені термоелектричні матеріали. Ці сполуки мають різну кристалічну структуру. Телурид вісмута Bi_2Te_3 має шарову структуру типу тетрадіміда. Сполука Bi_2Te_3 характеризується помітною областю

гомогенності і в залежності від складу всередині цієї області має різний тип провідності – р або n [10]. Варіюючи методи синтезу, можна отримати Bi_2Te_3 із заданою концентрацією носіїв заряду. Теплопровідність телурида не залежить від складу і становить $\sim 1,9 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, що відповідає значенню $ZT \approx 0,6$ для оптимальних складів всередині гомогенності і оптимальної морфології зразка [9]. Введення в Bi_2Te_3 сурми чи селена дозволяє значно знизити теплопровідність і отримати для твердих розчинів $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ значення ZT , що наближуються до 0,7 [12-14]. Для покращення властивостей термоелектричних матеріалів на основі телурида вісмута застосовують оптимальні методи синтезу, які включають гаряче пресування, плазменно-іскрове спікання і екструзію [15, 16].

Термоелектричні властивості чистого телурида свинця не представляють особливого інтересу. Авторами робіт [17, 18] встановлено, що легування донорними і акцепторними добавками призводить до підвищення електропровідності р- або n-типу, а створення твердого розчину $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ викликає зменшення теплопровідності. Найбільш перспективним являється легування елементами 13-ої групи, а також успішним використовується легування Sb [17, 18].

При кімнатній температурі коефіцієнт термоелектричної ефективності легованого матеріалу $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ не перевищує 0,1, але при підвищенні температури досягає максимуму $ZT=0,75$ при $T=700 \text{ К}$ [19].

Також встановлено, що спосіб виготовлення керамічного матеріалу суттєво впливає на його коефіцієнт термоелектричної ефективності [20, 21]. При введенні до 1 моль % телурида вісмута в телурид свинця зберігається структурний тип кам'яної солі. При такому легуванні одночасно відбувається збільшення електронного і зменшення «кристалічного» вкладу в теплопровідність, так що сумарна теплопровідність не змінюється, в той час як термoeдс і електронна провідність зростають. В результаті коефіцієнт термоелектричної ефективності збільшується у два рази при кімнатній температурі в порівнянні з чистим PbTe [22].

Особливе місце в області традиційних термоелектричних матеріалів займають так звані сплави Si-Ge, з хімічної точки зору представляють інтерес як тверді розчини $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Елементарний кремній і германій кристалізується у структурному типу алмаза. Володіючи дуже міцною і симетричною кристалічною решіткою, сполуки Si-Ge мають все ще високі значення теплопровідності, щоб бути хорошими термоелектричними матеріалами ($63 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при кімнатній температурі). Але теплопровідність можна знизити до значень $5\text{-}10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ в результаті утворення твердого розчину. При формуванні твердого розчину не відбувається впорядкування атомів кремнія і германія в кристалічній структурі та не порушується рухливість носіїв заряду. Хімічна стійкість твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ при високих температурах створює умови для використання термоелектричних матеріалів на його основі при високих температурах ($1000\text{-}1200 \text{ К}$). При цьому ZT досягає значення 0,9 для твердого розчину $\text{Si}_{0,3}\text{Ge}_{0,7}$ [23].

Сполуки Si-Ge призначені для використання тільки при високих температурах, тому при виборі легуючих добавок приймаються деякі вимоги. По-перше, легований сплав повинен мати достатньо високу хімічну стійкість при $T \leq 1200 \text{ К}$; по-друге, розмір атома не повинен бути великим, щоб не відбувалось спотворення алмазоподібної структури. Легування сплаву $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ різного складу бором призводить до збільшення термоерс до 103 мкВ , але збільшення показника коефіцієнта термоелектричної ефективності при цьому не відбувається, в основному із-за зменшення електропровідності [24].

В останні роки виникла зацікавленість до сполук талію як перспективних термоелектричних матеріалів. По-перше, талій схожий по хімічній і кристалографічній поведінці на деякі лужні метали. Талій в більшості випадків утворює сполуки зі ступенем окислення $+1$, його іонний радіус дуже близький до іонного радіусу калія, але електровід'ємність висока. Заміна калію на талій може призвести до зменшення ширини забороненої зони сполук у результаті суттєвого зменшення іонності хімічного зв'язку і до

підвищення електропровідності. По-друге, талій – важкий елемент, тому його введення в напівпровідник, у тому числі в телурид вісмута або свинця повинно призводити до зменшення теплопровідності [25].

Дослідження складних телуридів талію показали, що деякі представники цього класу сполук мають перспективні термоелектричні властивості. Додавання талія в телурид вісмута дозволило отримати ряд нових сполук. Встановлено, що найкращі термоелектричні властивості демонструє сполука Tl_9BiTe_6 [26, 27]. Дві особливості цієї структури забезпечують низьку теплопровідність сполуки: великий вміст важких атомів (атомні долі талія і вісмута складають в сумі $2/3$) і статистичне чергування атомів вісмута і талія в октаедричних позиціях. Як наслідок, теплопровідність Tl_9BiTe_6 складає всього $0,4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при кімнатній температурі з максимальними значеннями коефіцієнта термоелектричної ефективності $ZT=0,89$ при 580 К . А за допомогою легування, що призвело до підвищення електропровідності, вдалось отримати $ZT=1,2$ при 500 К [28-30].

В даний час досліджені термоелектричні властивості великої кількості сполук, що містять талій [26, 30-32]. Їх добротність різна, але для всіх сполук характерні низькі значення теплопровідності, як правило нижче $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Встановлено, що найменша теплопровідність ($0,2\text{-}0,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) спостерігається для фаз в системі Ag-Tl-Te , де для сполуки Ag_9TlTe_5 виявлено високі значення коефіцієнта термоелектричної ефективності, що мають значення $ZT=1,2$ при 700 К [31, 32]. Дещо меншу ефективність демонструють сполуки Tl_2SnTe_5 зі значеннями $ZT=1$ при 500 К [26]. Передбачається, що основну роль у забезпеченні низької теплопровідності відіграє талій, а саме його велика атомна маса і особливості несиметричного розміщення в кристалічній структурі з характерними невисокими координаційними числами та відповідними несиметричними тепловими коливаннями. Але не завжди низька теплопровідність поєднується з високими значеннями ZT . Так, сполука $\text{Tl}_2\text{Cu}_2\text{SnTe}_4$ за усіма структурними показниками – наявності тримірного провідного каркаса і не симетрично

розміщених атомам талію в тунелях – повинно демонструвати перспективні властивості. Але вимірювання показують, що електропровідність сполук не перевищує $0,1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, що призводить до низьких значень ZT [33].

В статті [34] відмічено актуальність використання в термоелектриці сіліциду нікеля та обговорено його практичну цінність. В 1997 році в Лабораторії фізики термоелементів ФТІ ім. А.Ф. Іоффе РАН авторами [34] розроблені термоелементи і термоелектричні модулі, в яких матеріал р-вітки виготовлений із моносіліцида кобальта і нікеля.

Але сьогодні вимагає нового підходу для пошуку і отримання більш високоефективних термоелектричних матеріалів.

1.4 Нові концепції для пошуку високоефективних термоелектричних матеріалів

Одним із перспективних напрямків підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії є використання нових підходів, оснований на висновках, що слідують із узагальненої теорії термоелектрики з використанням сформульованого Л.І. Анатичуком закону термоелектричної індукції [35]. Наслідком цієї теорії стала повна класифікація всіх видів термоелектричного перетворення енергії, яку вдалося звести у єдину таблицю, по аналогії до періодичної таблиці хімічних елементів. Така класифікація дала можливість прогнозувати нові варіанти термоелектричних перетворювачів та здійснити системний підхід при плануванні досліджень у термоелектриці. Відповідно до узагальненої теорії, були розроблені методи відкриття принципово нових типів термоелементів, які базуються на індукції термоелектричного струму. Таким чином було знайдено більше 20 нових типів термоелементів, запатентованих у США, Японії, Англії, Франції, тощо. Суттєво розширилася область застосування термоелектрики [36]. З розробленого Л.І. Анатичуком підходу випливає, що термопарна модель перетворювача енергії є тільки частковим випадком із багатьох можливих

варіантів перетворювачів енергії, і що подальший прогрес у термоелектриці пов'язаний не тільки з зростанням ефективності термоелектричних матеріалів, а й з використанням нових фізичних підходів при формуванні раціональних фізичних моделей термоелектричних перетворювачів енергії. Тобто, існують по крайній мірі два напрямки підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Перший обумовлений переходом від термоелектричного середовища з різко вираженою неоднорідністю (класична термопара) до середовищ з просторовою неоднорідністю, яка викликає появу об'ємних термоелектричних ефектів [36].

Цикл робіт, присвячений дослідженню таких матеріалів, які названо функціонально-градієнтними, дозволив здійснити реальні зрушення у підвищенні ефективності термоелектричних перетворювачів енергії. Другим напрямком покращення ефективності термоелектричних перетворювачів енергії є використання більш загальних фізичних моделей перетворювачів енергії, у яких теплові стоки та витoki не локалізовані у місцях неоднорідностей, а є просторовими функціями координат. Варіантами реалізації таких моделей є проникні термоелементи, які представляють собою термоелектричні матеріали з каналами (порами), по яких переноситься теплоносій (рідина або газ). Було встановлено, що використання таких просторових розподілів джерел тепла та стоків дозволяє підвищити ефективність термоелектричних перетворювачів енергії [37].

Відтворення зацікавленості до створення принципово нових термоелектричних матеріалів пов'язано з розробкою і первинною апробацією нових теоретичних концепцій. Найбільше значення серед них має ідея Г. Слека щодо створення матеріалу, який може добре проводити електричний струм (як кристалічний провідник) і погано – тепло (як скло). Згідно первинної ідеї, ефективний термоелектричний матеріал можна знайти серед сполук, в яких є слабо зв'язані атоми (або молекули), що здатні вільно обертатися в умовах обмеженого об'єму. Такі ретлери будуть ефективно розсіювати фонони, знижуючи теплопровідність, але не нададуть суттєвого

впливу на електропровідність, яка буде забезпечуватися ковалентно-зв'язаним каркасом з малою полярністю хімічних зв'язків. Таким чином, з'являється можливість незалежної оптимізації теплопровідності і транспорту носіїв заряду, що підвищує ймовірність створення матеріалу з високою термоелектричною ефективністю [38].

Скутерудити стали першими об'єктами, що були досліджені в рамках концепції «Фононне скло – електронний кристал» (ФСЕК). Назва цього сімейства сполук походить від назви мінерала скутерудиту, що має хімічну формулу CoAs_3 . В кристалічній структурі скутерудиту атоми кобальта утворюють примітивну упаковку, а атоми As займають позиції в шести із восьми октантів. Два октанта в кристалічній структурі скутерудиту виявляються вакантними, але існує сімейство сполук, в якому ці октанти заселені великими катіонами електропозитивних металів. Такі сполуки описуються загальною формулою $\text{A}_x\text{T}_4\text{E}_{12}$, де А – лужний, лужно-земельний, рідкоземельний метал, індій або станум, Т – перехідний метал 8 або 9-ої групи, а Е – сурма, фосфор, арсеніум. За ними закріпилась назва «заповнені скутерудити», а катіони називають «заповненими» або «гостьовими» атомами. Заповнені скутерудити представляють собою очевидний об'єкт для дослідження термоелектричних властивостей згідно концепції ФСЕК. Атоми-наповнювачі розміщуються в пустоті великого розміру, що утворена 12 атомами елементами 15-ої групи і мають великі значення параметра атомного зміщення, що може забезпечувати ефективне розсіювання фононів. Взаємодія між ними та атомами скутерудитного каркасу мають переважно іонний характер, а тому їх вплив на електронні властивості незначні. В той же час атоми перехідного металу, що оточені октаедром із атомів елемента 15-ої групи, завжди знаходиться в низькоспіновому стані, а рівні поблизу рівня Фермі складені переважно із молекулярних π -орбіталей неметалу, що визначає транспорт носіїв заряду в наповнених скутерудитах. Різноманітність хімічної природи металів-наповнювачів і перехідних металів, що входять в каркас, надають великі можливості для варіювання електронних

властивостей цих сполук. Найбільшу зацікавленість як потенційні термоелектричні матеріали викликають скутерудити-антимоніди, оскільки в них утворюються порожнини найбільшого розміру, що дозволяє атомам-наповнювачам коливатися з великою амплітудою; крім того, антимоніди демонструють кращу електронну провідність в порівнянні з арсенідами і фосфідами. Встановлено, що скутерудити-антимоніди можуть мати як електронну, так і діркову провідність [39, 40].

1.5 Скутерудит CoSb_3 і його загальна характеристика

Скутерудит – це мінерал основного складу CoSb_3 , що може містити домішки нікеля та заліза. Названий за місцем, де вперше був знайдений (Скуттеруде, південна Норвегія). До групи скутерудитів відносяться такі мінерали як смальтин CoAs_3 (смальта – синя кобальтова краска), хлоантит NiAs_3 (грец. «хльоантес» – зеленіючий). З'єднання елементів P, As, Sb, Bi з багатьма металами по типу хімічних зв'язків являються перехідними від іонних до металічних решіток. Їх металічний характер виражений тим сильніше, чим більші порядкові номери металічних елементів [41].

Комірка скуттерудита кубічна, параметр кристалічної ґратки $a=9,0355 \text{ \AA}$ (рис. 1.2). Просторова група $\text{Im}\bar{3}$. При формулі CoAs_3 або CoSb_3 в елементарній комірці міститься вісім формульних одиниць ($Z=8$), при $\text{Co}_4(\text{As}_4)_3$ $Z=2$. Всередині шести (із восьми) октантів елементарної комірки розміщені квадрати із атомів As, орієнтовані в трьох взаємноперпендикулярних площинах. Кожний атом Co оточений шістьма атомами As, атом As – чотирьма кобальтами [42].

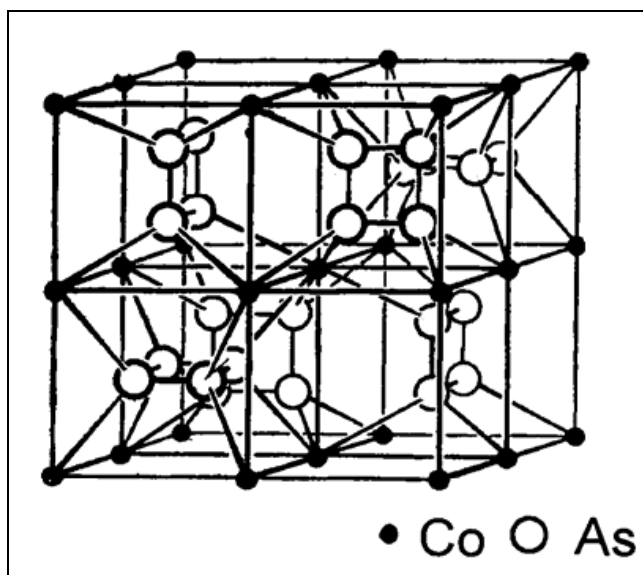


Рисунок 1.2 – Структурний тип CoAs_3 (аналогічно для CoSb_3). На рисунку початок координат зміщено з центром тяжіння одного із атомів кобальта [43]

У визначенні мінералів [44] повідомляється, що атоми арсена в структурі скутерудита утворюють групи As_4 . Атоми кобальта розміщені по вузлам примітивної кубічної комірки, а два октанта кристалічної решітки являються пустими. В розглянутих структурах такі пустоти не являються структурними дефектами, – це вакантні позиції, тобто пусті атомні поліедри, які при зміні хімічного складу кристалів можуть бути заповнені атомами іншого сорту. І це підтверджено результатами досліджень фізичних властивостей кристалів з частково або повністю заповненими вакансіями і координаційними формулами $\text{A}_2^{\text{XII}}\text{B}_4^{\text{VI}}\text{C}_3^{\text{IV}}\text{X}_{12}$, де А, В, С –метали (або катіони), $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{O}$. Це так звані заповнені скутерудити [43].

Структуру скутерудиту прийнято показувати у вигляді, що представлено на рисунку 1.3, а. При цьому штучно зменшують розміри атомних квадратів, що розміщені в шести октантах елементарної комірки. Цей прийом виправданий з точки зору візуального представлення структури, так як при зображенні її в просторовій проекції ряд атомів накладаються один на одного. На рисунку 1.3, б показана елементарна комірка структури

скутерудиту, побудованого по координатах атомів. Оточення кобальта октаедричне. Всі шість відстаней Co–As однакові та дорівнюють 2,334 Å. Відстань As-As в «квадраті» незначно відрізняються (2,573 Å і 2,459 Å) [45].

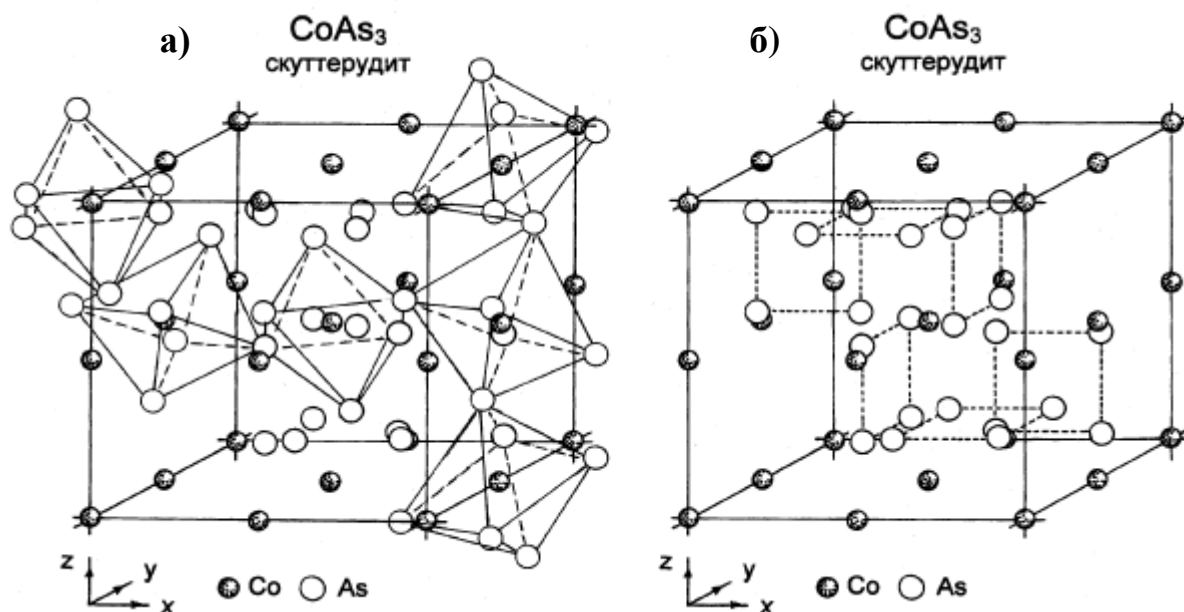


Рисунок 1.3 – Зображення структури CoAs₃, як прийнято в літературі (а); упаковка октаедрів (показані не всі октаедри для наглядності) (б) [42]

Діаграма фазового стану системи Co-Sb досліджена у всьому інтервалі концентрацій (рис. 1.4). Діаграма Co-Sb являє собою складну систему з трьома проміжними фазами: CoSb, CoSb₂ і CoSb₃. Сполука CoSb плавиться конгруентно при температурі – 1202°C і має область гомогенності (48-51) ат.% Sb. За перитектичними реакціями утворюються з'єднання CoSb₂ і CoSb₃ при температурах 919 и 859°C, відповідно. Фаза CoSb₂ існує у двох модифікаціях і має область гомогенності (64-67) ат.% Sb. Температура поліморфного переходу фази CoSb₂ становить 377°C. В системі відбуваються два евтектичних перетворення: рідина (Co) + CoSb₂ при 1113°C і 25,5 ат.% Sb; а також рідина (Sb) + CoSb₃ при 623°C і 96 ат.% Sb [46]. На рисунку 1.4 представлена діаграма стану Co-Sb.

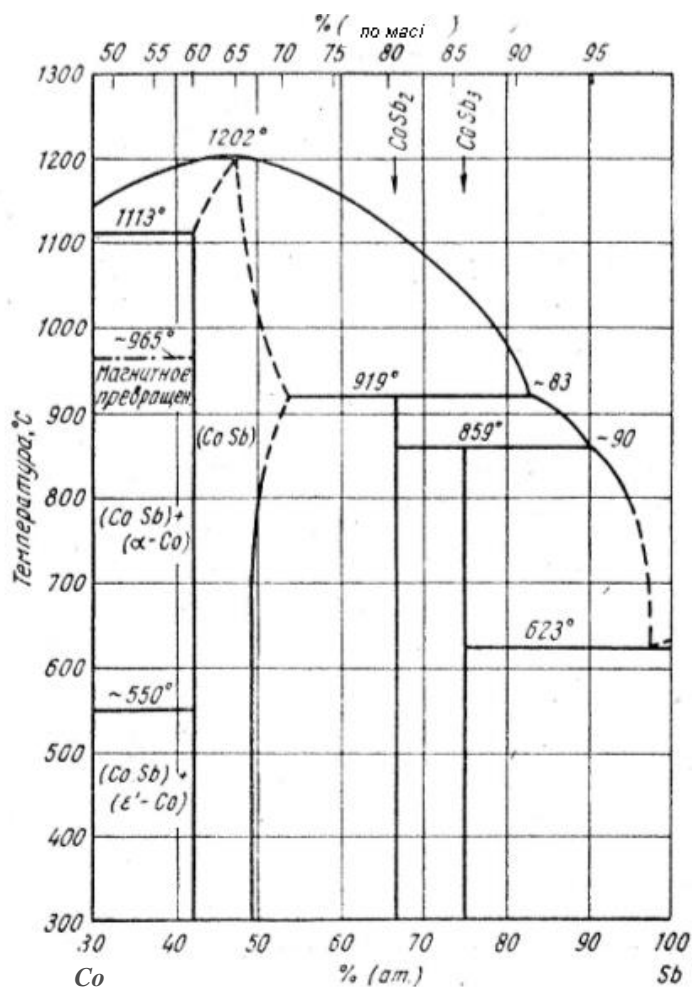


Рисунок 1.4 – Діаграма фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb [46]

Co разом з Sb утворюють антимоніди: CoSb (температура плавлення 1202°C, густина 8,82 г/см³), CoSb₂ (густина 8,24 г/см³) і CoSb₃ (густина 7,62 г/см³). Фазі CoSb властива металічна провідність. Фази CoSb₂ і CoSb₃ є напівпровідниками з шириною забороненої зони відповідно 0,2 і 0,5 еВ [46].

1.5.1 Термоелектричні властивості скутерудитів CoSb₃ в масивному стані

Кращими об'ємними матеріалами для термоелементів, що працюють в низькотемпературній області (до 600 K), як і раніше вважаються матеріали на основі сполук вісмута (Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Bi₂Sb₃) та їх твердих розчинів. Однак

сьогодні до термоелектричних матеріалів висуваються нові вимоги. Згідно сформульованим в США вимогам, добротність термоелектричного матеріалу при температурах, близьких до кімнатної, повинна досягати значень – $Z=10 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (або критерій Іоффе $ZT \geq 1$). Для отримання таких великих значень Z відбувається пошук нових перспективних напівпровідникових сполук і твердих розчинів. Для масового використання термоелементів дуже важливо знайти істотно дешевші матеріали. Максимум термоелектричної добротності Z матеріалів на основі сполук вісмуту (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) та їх твердих розчинів досягає $(3-3,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [47].

Скутерудити володіють більш високою термоелектричною добротністю Z . Їх термоелектричні властивості вивчені в основному в масивному стані. В роботі [48] досліджено термоелектричні властивості скутерудиту $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ в масивному стані. Значення коефіцієнта теплопровідності зростають зі збільшенням температури, досягаючи 60 мкВ/К при кімнатній температурі. В багатьох випадках із-за низьких значень коефіцієнта теплопровідності k добротність виходить не дуже високою. Так, наприклад, для скутерудиту $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ $Z_{\max}=0,65 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при 20°C [48].

В роботі [49] досліджено термоелектричні властивості скутерудиту $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sn}_x\text{Sb}_{12-x}$. Для складів $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sn}_x\text{Sb}_{12-x}$ з $x = 0,1$ і $0,2$ в температурному інтервалі (100-300) К, отримані значення κ до 70 мкВ/К. Значення Z при кімнатній температурі становить $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [49].

В роботі [50] вивчені термоелектричні властивості масивного матеріалу $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$. Для нього в інтервалі температур (300-900) К теплопровідність знаходиться в інтервалі $\kappa = 40 \dots 120$ мкВ/К. Значення $Z_{\max}=4,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ отримано при 850 К [50].

Властивості інших скутерудитів ($\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ і сполук на основі CoSb_3 з легуванням Eu) досліджено в роботах [51, 52]. Для полікристалічних сполук $\text{Eu}_{0,2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{Eu}_{0,43}\text{Co}_4\text{Sb}_{5,9}\text{Ge}_{0,31}$ і $\text{Eu}_{0,42}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,37}\text{Ge}_{0,5}$ в інтервалі (100-700) К значення теплопровідності κ дорівнює від 100 до 200 мкВ/К.

Серія досліджень показала результати $Z_{max}=1,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для матеріалу $\text{Eu}_{0,42}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,37}\text{Ge}_{0,5}$ при 700 K [51, 52].

В роботі [53] автори досліджували заповнені скутерудити в масивному стані, що є одними з найбільш багатообіцяючих термоелектричних матеріалів для використання в генераторах електроенергії. При цьому вибір і концентрація атомів заповнювача – ключові фактори для досягнення високого рівня термоелектричної добротності. В цій роботі повідомляється про високотемпературні термоелектричні властивості подвійно легованого скутерудиту $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Комбінація заповнювачів Ba і Yb всередині пор структури скутерудиту забезпечує широкий спектр резонуючих фононів розсіювання і тому спостерігається сильне зменшення кристалічної теплопровідності. Коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT досягає 1,36 при 800 K в n-типній сполуці $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [53].

В роботі [54] досліджені композити CoSb_3 заповнені ітербієм та частинками Yb_2O_3 , синтезовані методом реакції «in situ». Показано, що деякі мікроскопічні частинки Yb_2O_3 розміщуються на границях зерен матриці, а інші розподіляються на границях зерен $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ як нанорозмірні включення. Комбінація “тримлячих” іонів ітербію всередині пор (вакантних пустот) CoSb_3 і фононне розсіювання окисних дефектів призводить до значного зниження кристалічної теплопровідності. Термоелектричні характеристики композитів значно збільшилися і максимальне значення коефіцієнта ZT становило 1,3 для $\text{Yb}_{0,25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ та 1,2 для композитів $\text{Yb}_{0,21}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ при 850 K [54].

В статті [55] досліджено композит $(1-x)\text{CoSb}_3-x\text{Oxide}$, ($x=0,1-0,3$), де окисні частки диспергуються в матрицю CoSb_3 технологією MG (механічний помел). В роботі відмічено, що питомий електричний опір зростає зі збільшенням часу MG. Теплопровідність зменшується з додаванням оксиду, а також зменшується зі збільшенням часу MG. В результаті для $0,7\text{CoSb}_3-0,3\text{MoO}_2$ (композит піддавався MG обробці протягом 3 годин) отримали

максимальну добротність $Z=3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при 580 К, яка дещо більша, ніж у CoSb_3 при 482 К і має значення $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [55].

Термоелектричні властивості CoSb_3 з мезоподібною структурою були досліджені авторами [56]. Порошки CoSb_3 з мезоподібною структурою були синтезовані методом хімічного легування. Спечений порошок має високий коефіцієнт Зеєбека $S=190 \text{ мкВ/К}$ при 673 К і низьку теплопровідність $k=4,8 \text{ Вт} \cdot \text{К/м}$. Коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT досягав значення 0,15 при 673 К. Хоча досягнутий ZT є незначним із-за низької електропровідності, виготовлення нової структури є цікавим і перспективним підходом для підвищення термоелектричних властивостей [56].

Автори роботи [57] провели вимірювання структурних, хімічних і провідних властивостей серії масивних зразків CoSb_3 , модифікованих фулереновими домішками: 0; 0,52; 3,28; 3,90; 4,77 і 6,54 мас.%. Фулерен – це 60 атомна вуглецева молекула, яка формує мікророзмірні кластери на границях зерен CoSb_3 . Відмічено, що теплопровідність зменшується зі збільшенням вмісту C_{60} . Істотне збільшення термоелектричної добротності в порівнянні з чистим CoSb_3 досягнуто для матеріалу з вмістом 6,54 мас.% C_{60} [57].

Автори [58] в своїй науковій праці дослідили термоелектричні властивості двічі заповненого скутерудиту CoSb_3 елементами In та Yb. Передбачалось, що заповнені індієм скутерудити CoSb_3 будуть мати хороші термоелектричні властивості, але визначена теплопровідність все ще була досить високою. Для зменшення теплопровідності був прийнятий підхід подвійного заповнення з використанням ітербію в поєднанні з індієм, який має високу масу. Зразки $\text{In}_{0,1}\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ (де $y=0; 0,05; 0,10$ і $0,20$) були виготовлені методом розплаву. Результати показують, що заповнення ітербієм призводить до зменшення теплопровідності без зменшення енергетичного фактору, призводячи до збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT . Для зразка $\text{In}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ при температурі 750 К значення ZT становило 0,97 [58].

В роботі повідомляється [59] про поведінку сурми під час сублімації в масивних термоелектричних матеріалах на основі CoSb_3 після термічного нагріву у вакуумі при високих температурах. У зв'язку з тим, що температура плавлення вільної сурми складає близько 630°C , матеріали складу CoSb_3 схильні до сублімації, що може призводити до зміни структурно-фазового складу і, як наслідок, до зміни їх термоелектричних властивостей [59].

На рисунку 1.5 показано зображення поверхні зразків CoSb_3 після тривалої термічної обробки при температурі 600°C . Встановлено, що тріщини на границі зерна з'явилися в початковий період відпалу, поступово перетворились в мікропори після випробування тривалістю 16 днів. Аналогічні результати спостерігалися також на зразках після випробувань при 650°C та 700°C . В роботі вказується, що концентрації сурми всередині зерна нижча, ніж на його границі. Таким чином, сублімація Sb в CoSb_3 під час обробки проходить по границям зерен за рівнянням $\text{CoSb}_3 = \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$ [59].

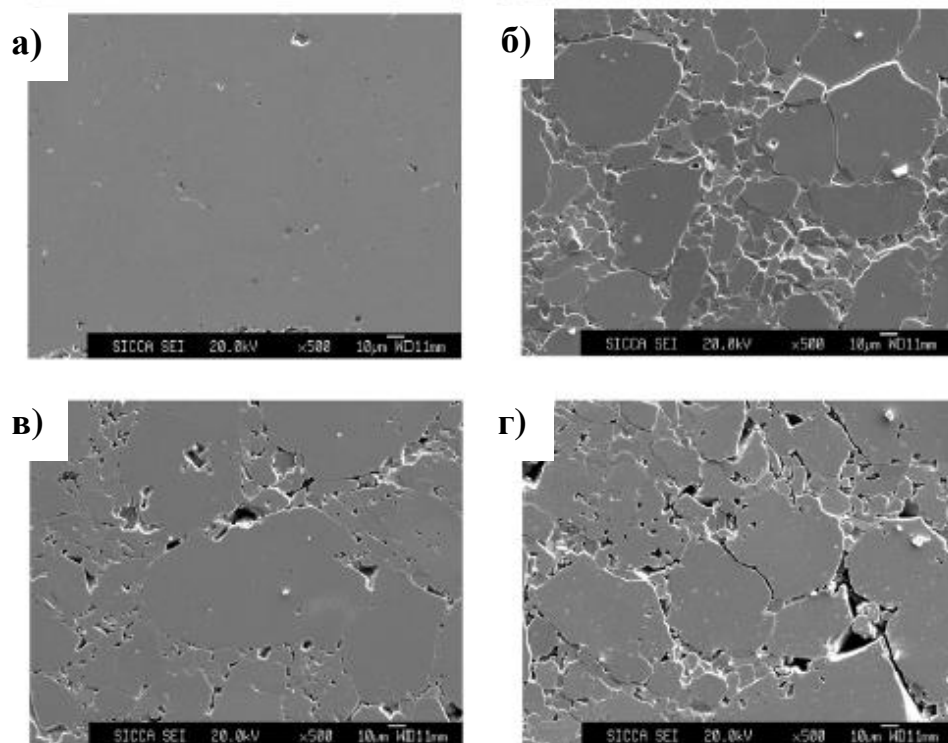


Рисунок 1.5 – РЕМ-Зображення поверхні зразків CoSb_3 після тривалої термічної обробки при 600°C у вакуумі протягом: а) 0 днів, б) 4 днів, в) 8 днів, г) 16 днів [59]

Електропровідність знизилась на 32 % порівняно з електропровідністю при кімнатній температурі. Зниження електропровідності пояснюється зменшенням концентрації Sb за рахунок сублімації, що призводить до появи пористості матеріалу. З іншого боку, зниження електропровідності може бути пов'язано з появою вторинних фаз – CoSb_2 і Sb в результаті фазових перетворень. За результатами рентгеноспектрального аналізу фази CoSb_2 схильні до утворення при температурі 750°C протягом тривалого випробовування [59].

Коефіцієнт Зеебека після тривалих термовипробовувань при 750°C також зменшується. Зниження коефіцієнта Зеебека частково залежить від підвищення пористості матеріалу CoSb_3 за рахунок сублімації Sb. Іншою можливою причиною зменшення коефіцієнта Зеебека і електропровідності є поява фази CoSb_2 . Аналогічні результати досліджень описані в роботі [60].

Протягом тривалих термовипробовувань, число точкових дефектів або дефектів ґратки збільшується за рахунок сублімації Sb. Це сприяє активізації розсіювання високочастотних фононів і зменшенню середньої довжини вільного пробігу фононів решітки. Таким чином, теплопровідність решітки зменшилася за рахунок фононої складової. Визначені значення ZT виявились дещо меншими в області високих температур $ZT=0,16$ після випробування при 750°C протягом 16 днів в порівнянні з $ZT=0,24$ при 327°C [59].

В роботі [61] автори проводили дослідження по зменшенню теплопровідності скутерудитного матеріалу Co-Sb шляхом його легування атомами Tl і Rh з метою збільшення ZT . В результаті було встановлено, що для складу $\text{Tl}_{0,20}(\text{Co}_{0,8}\text{Rh}_{0,2})_4\text{Sb}_{12}$ максимальне значення ZT становить близько 0,58 при 600 K [61].

1.5.2 Вплив нанорозмірності на термоелектричні характеристики матеріалів

Сучасні функціональні елементи термоелектрики мають відносно невисокі значення ZT . Найбільш перспективним підходом до покращення ефективності термоелектричних матеріалів є використання нанорозмірних матеріалів [62-67].

Згідно теоретичних розрахунків перехід від масивних до нанорозмірних матеріалів дозволяє підвищити ZT в декілька разів за рахунок зменшення теплопровідності в результаті збільшення фононного розсіювання на дефектах структури – на границях шарів і зерен, які можуть бути нанорозмірними (рис. 1.6) [9].

З метою підвищення числа ZT в даний час використовують нові наноматеріали різної розмірності: тонкоплівкові структури – нанорозмірні плівки (2D-наноструктури), нанотрубки (1D) і наночастинки (0D) [9].

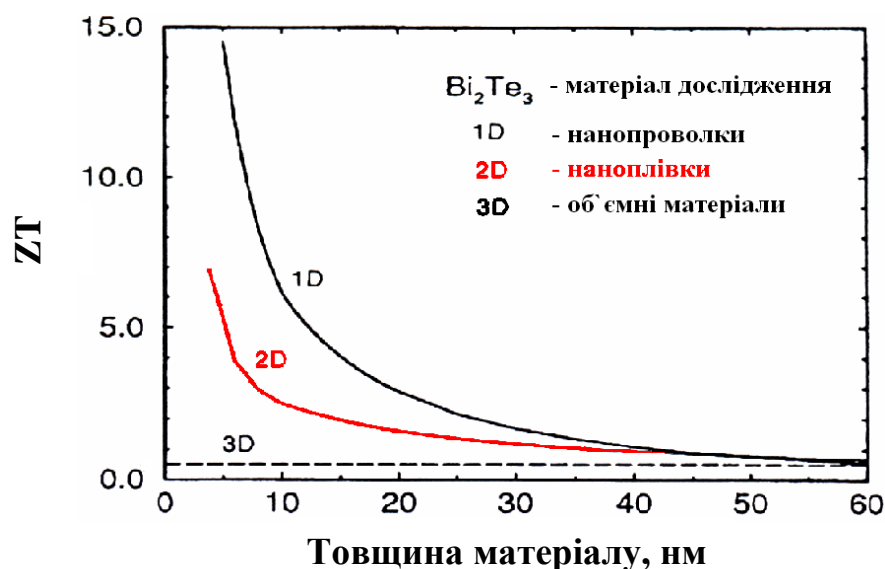


Рисунок 1.6 – Залежність коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT від розмірного фактора [9]

Теоретичні підготовчі роботи щодо вивчення термоелектричних властивостей низькорозмірних матеріалів напівметалу Bi та напівпровідника Bi_2Te_3 виконувалися авторами [68] вже на початку 90-их років.

Дослідники підраховали число ZT для вісмутових нанотрубок при температурі від 77 K і побачили, що число ZT при діаметрі трубки ~ 10 нм підвищується до 3 [68].

Для підтвердження цих теоретичних прогнозів автори створили термоелектричні нанотрубки з вісмута і вісмутових сполук (BiSb та Bi_2TeX_3) у комірковому формуванні структури Al_2O_3 , яку отримували за допомогою сучасного електролітичного нанесення. Вдалося показати, що вісмутіві нанотрубки з діаметром ~ 50 нм показали зменшення на 10 % теплової провідності у порівнянні з неструктурованим твердим тілом. Автори встановили для нанотрубки $\text{Sb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}$ число ZT на рівні 0,12 при 300 K [68].

Значне підвищення коефієнта термоелектричної ефективності демонструє тонкоплівкова структура p-провідності Sb_2Te_3 товщиною 5 нм. В цій плівці число ZT досягає $\sim 2,4$ [68]. Але відтворюваність результату не спостерігається.

В роботі [69] представлено перспективний підхід – додавання наноструктурних компонентів до об'ємних термоелектричних матеріалів. Нанокомпозити n -типу CoSb_3 були підготовлені методом гарячого пресування суміші нанорозмірних і мікророзмірних порошків CoSb_3 , синтезованих сольвотермічним методом і плавленням. Аналіз мікроструктури показує, що матеріали складаються з нано- і мікрозерен. Нанокомпозитні структури є ефективними у зменшенні теплопровідності в більшій степені, аніж електропровідності, що сприяє підвищенню коефіцієнта термоелектричної ефективності. Безрозмірна величина ZT , що отримана для нанокомпозиту з 40 мас.% включень нанопорошків, складала 0,71. Це на 54 % більше в порівнянні з нанокомпозитом без нанопорошків [69].

В роботі [70] досліджено термоелектричні властивості наноструктурованого скутерудиту CoSb_3 . Нанокристалічні порошки CoSb_3 були синтезовані сольвотермічним методом. Матеріали з середнім розміром зерен 250 і 150 нм були отримані гарячим пресуванням та іскро-плазмовим спіканням синтезованих порошків CoSb_3 . Коефіцієнт термоелектричної ефективності $ZT=0,6$ був у скутерудиту CoSb_3 , який отримано іскро-плазмовим спіканням. Це вказує на те, що наноструктурування – ефективний шлях покращення термоелектричних властивостей скутерудитів [70].

Автори роботи [71] досліджували термоелектричні властивості наноконпозиційних скутерудитів $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}-\text{CoSb}_3$. Метод гідротермальної металізації наночастинок був використаний для отримання шару наночастинок CoSb_3 на поверхні матриці об'ємних зерен $\text{La}_{0,9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$. Наночастки мають характерний розмір 30-40 нм, в той час як наночастинка може мати товщину до декількох сотень нанометрів. Шар наночастинок, який знаходиться на границі зерен після гарячого пресування, забезпечує додатковий канал для розсіювання фононів. Завдяки зменшенню кристалічної теплопровідності вдалось досягнути значення $ZT=0,5$ при 725 К у зразку з 5 мас.% наночастинок, показуючи 15%-ве поліпшення ZT в порівнянні з зразком без наночастинок [71].

В роботі [72] теоретично показана можливість збільшення добротності при зменшенні розмірів термоелектричних матеріалів (менше 1000 нм). Це пояснюється тим, що в субмікронних зразках відсутня електрон-фононна взаємодія, тому фононна підсистема, будучи адіабатично ізольованою, не бере участь в перенесенні тепла від нагрівача до холодильника. За певних умов може бути реалізовано $Z=7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [72].

В роботах [72-75] досліджені термоелектричні властивості вуглецевих нанотрубок, причому в [73] вивчення таких явищ здійснюється на гетерогенних структурах, що складаються із суміші одношарових, багатошарових нанотрубок і макроскопічних пластин.

В роботі [74] при 300 К S дорівнює (40-60) мкВ/К. Для таких об'єктів

характерні нові цікаві фізичні процеси, висока рухливість носіїв заряду, низька теплопровідність та перспективи використання в широкому температурному діапазоні.

Високі значення Z характерні для складних структур, так званих надрешіток. В роботі [76] досліджено надгратки на основі з'єднання PbTe. Наведено залежність Z від періоду надрешітки при кімнатній температурі, а також її температурна залежність. Серед надграток PbTe/PbSe_{0,2}Te_{0,8} n-типу більшу добротність має структура з періодом кристалічної решітки 4,2 нм. В температурному інтервалі (400-580) К $Z=2 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $Z_{max}=2,21 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ при 545 К. Аналогічні значення добротності отримані і для структур р-типу з періодом решітки 5,7 нм у тому ж інтервалі температур. Але при 500 К Z_{max} незначно більша – $2,3 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [76].

В роботі [77] досліджено надрешітки на основі Bi₂Te₃ та Sb₂Te₃. Для структури Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ р-типу провідності отримані рекордно великі значення Z : $(7-8) \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ в інтервалі 200-300 К ($Z_{max}=8 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ при 300 К). У звіті DARPA/ONR згадується про реалізацію наступних значень критерію Іоффе в надрешітках: 1,1 в SiGe (2000 р.); 1,5 в PbTe (2004 р.). Передбачається реалізація в найближчі роки $ZT=3$ в надрешітках Si-Ge і BiTe-SbTe.

В роботі [78] теоретично досліджені нанопроволоки з таких напівпровідникових сполук A^{II}B^{IV}, як CdTe, ZnTe, ZnSe і ZnS. Розрахунки показують можливість отримання $ZT=6$. В роботі [79] розглянуто залежність добротності нанотрубок із з'єднань типу A^{III}B^V (InSb, InAs, GaAs і InP) від товщини. За результатами теоретичних розрахунків було показана можливість отримання $ZT=14$ [79].

У напівпровідниках фононна теплопровідність може бути зменшена, не викликаючи значного зменшення електропровідності, і основний внесок теплопровідності приходить від фононів [80]. У відповідності до концепції Слека «Фононне скло – електронний кристал [38, 81], теплопровідність практично не залежить від σ і S . Експериментальні дослідження показали [82-

84], що теплопровідність нанопровідника і тонких плівок може бути значно нижча, ніж у об'ємних матеріалів за рахунок низької розмірності структури [85-88].

В статті [89] повідомляється про вплив розміру зерен на фононну теплопровідність термоелектричних матеріалів. Це є реальний шлях для підвищення добротності ZT .

Для термоелектричних матеріалів Si і CoSb_3 встановлено, що загальна теплопровідність значно знижується зі зменшенням діаметру зерна, коли $d < 500$ нм. У відсотковому відношенні це зменшення можливе до 91% для Si і 68% для CoSb_3 в порівнянні з масивним матеріалом (рис. 1.7) [89].

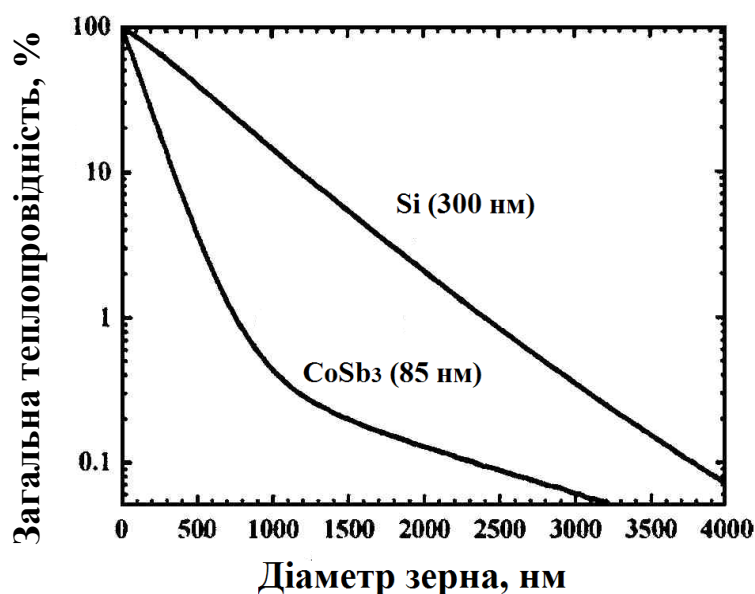


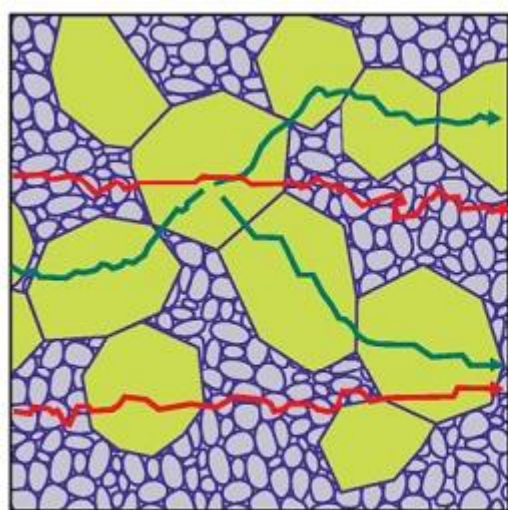
Рисунок 1.7 – Залежність зменшення рівня загальної теплопровідності від діаметру зерна для матеріалів Si ($d=300$ нм) і CoSb_3 ($d=85$ нм) [89]

Результати аналізу моделі фононної провідності виявили, що загальна теплопровідність термоелектричних матеріалів сильно зменшується, коли діаметр зерна складає менше ніж 100 нм [89].

В даний час більшість термоелектричних пристроїв, які наявні у продажі, зазвичай базуються на сплавах Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 . Авторами [90] методом гарячого пресування нанопорошку Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 , отриманого у

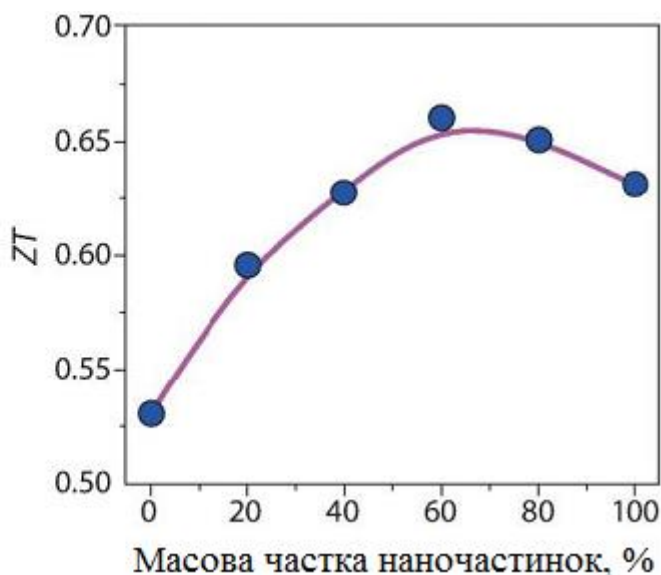
кульковому млині із кристалічних злитків, одержано наноструктуровані зразки $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, значення ZT для яких при кімнатній температурі досягнуто близько 1,2, і 0,8 при 520 К. Високі значення ZT є результатом низької теплопровідності через розсіювання на дрібних включеннях. Носії заряду ймовірно "виберуть" шлях з низьким опором через великі зерна (рис. 1.8, а), а фонони не "вибирають" свій шлях. Система каналів через великі зерна матиме низький електричний опір і коефіцієнт Зеебека при цьому істотно не змінюється. Таким чином, змінюючи розмір зерна у відсотках дрібних частинок можна оптимізувати значення ZT (рис. 1.8, б) [91].

Згідно даних робіт [92, 93] в нанокompозитах Bi_2Te_3 , виготовлених за допомогою гідротермального методу і скомпактовані методом гарячого пресування із зоною розплавленого сплаву, вдалося зменшити теплопровідність набагато сильніше, ніж електричну провідність, що призвело до підвищення термоелектричної добротності ZT до значення 0,83. Подальше покращення ефективності нанокompозитів можливе за відповідного легування та оптимізації складу.



— Фонони — Носії заряду

а)



б)

Рисунок 1.8 – Ілюстрація принципу електронів і фонів у нанокompозитах (а) та залежність ZT у Bi_2Te_3 композиті від масової частки наночастинок при кімнатній температурі (б) [91]

Є деякі нові стратегії які проводяться на межі зерна, що дозволяють оптимізувати термоелектричні властивості [94, 95]. Так, зокрема покращити енергетичний фактор ($S^2T\sigma$) р-типу Bi_2Te_3 на (30-38)% можна за рахунок використання солей лужних металів для гідротермального нанопокриття [94]. У роботі [95] проведено модифікацію меж зерен у $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ додаванням олеїнової кислоти у матеріал, до процесу подрібнення. Середній розмір зерен $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ успішно зменшено з (2-3) мкм до (200-500) нм що, призвело до зниження ґраткової теплопровідності. Ці інженерні рішення щодо формування межі зерен прокладають нові шляхи для підвищення значення ZT [95].

У роботах [96-98] досліджувалися нанорозмірні плівки Co-Sb товщиною 30 нм, що отримані методом молекулярно-променевого осадження при різних температурах підкладки. Показано, що розмір зерна в тонких плівках CoSb_3 дуже чутливий до методу осадження і, особливо, до температури підкладки під час осадження. Розмір зерна, що контролюється шляхом зміни параметрів осадження може бути ключовою особливістю для оптимізації термоелектричних властивостей, так як теплопровідність залежить від розміру зерна в зв'язку з можливістю збільшення розсіювання фононів на границях зерен [96-98].

1.6 Висновки до розділу 1

З літературного огляду можна бачити, що розвиток термоелектрики вимагає удосконалення існуючих і розробку нових матеріалів і технологій. Одним з найперспективніших матеріалів для майбутнього використання в якості високоефективного термоелектричного матеріалу можуть бути застосовані не тільки нанокомпозити, а і нанорозмірні плівки на основі скутерудиту CoSb_3 . Але для практичного застосування таких матеріалів

необхідною умовою є вирішення низки матеріалознавчих і технологічних задач.

Закономірності структуро- та фазоутворення у нанорозмірних плівках Co-Sb за різних фізико-технологічних умов осадження і термічної обробки не можна вважати встановленими у повній мірі.

Таким чином, дослідження формування фазового складу і структури в нанорозмірних плівкових матеріалах Co-Sb, які мають перспективу безпосереднього практичного застосування, є актуальним завданням металознавства як у практичному, так і в науковому аспекті.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ, ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ І ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Методи осадження та вплив їх фізико-технологічних параметрів на хімічний склад конденсованих нанорозмірних плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) на підкладках SiO_2 (100 нм)/Si(001)

У другому розділі описані методи одержання, параметри термічної обробки та експериментальні методи дослідження фазового складу і структури нанорозмірних плівок та їх електропровідних властивостей.

Зразки для дослідження були одержані на кафедрі фізики поверхні і границь розділів на установці MBI серії SGC600 завдяки співпраці у відповідності з міжнародними проектами ДААД за програмами Л. Ейлера ID: № 08/01145 (2008-2009 pp.) і № 50744282 (2010-2011 pp.). Вимірювання термоелектричних параметрів проводились німецькими колегами [99].

Плівкові об'єкти дослідження Co-Sb товщиною 30 нм отримували методом молекулярно-променевого осадження в умовах надвисокого вакууму (не нижче $7 \cdot 10^{-9}$ Па).

Установка для осадження плівок складається із чотирьох основних частин: електронно-променевого випаровувача, ефузера, оптичної системи вимірювання та камери для осадження (рис. 2.1). В якості підкладок використовували пластини монокристалічного кремнію Si(001), покриті шаром діоксиду кремнію SiO_2 товщиною 100 нм. Стандартні окислені підкладки монокристалічного кремнію використовуються при виготовленні мікросхем за МОП-технологією. Присутність оксидного шару SiO_2 (100 нм) слугувало бар'єром, що перешкоджає взаємодифузії матеріалу плівки з кремнієм підкладки і утворенню силіцидів. Ці підкладки з оптимальною товщиною 100 нм шару SiO_2 часто використовуються при дослідженнях дифузійних процесів у різних нанорозмірних плівкових системах.

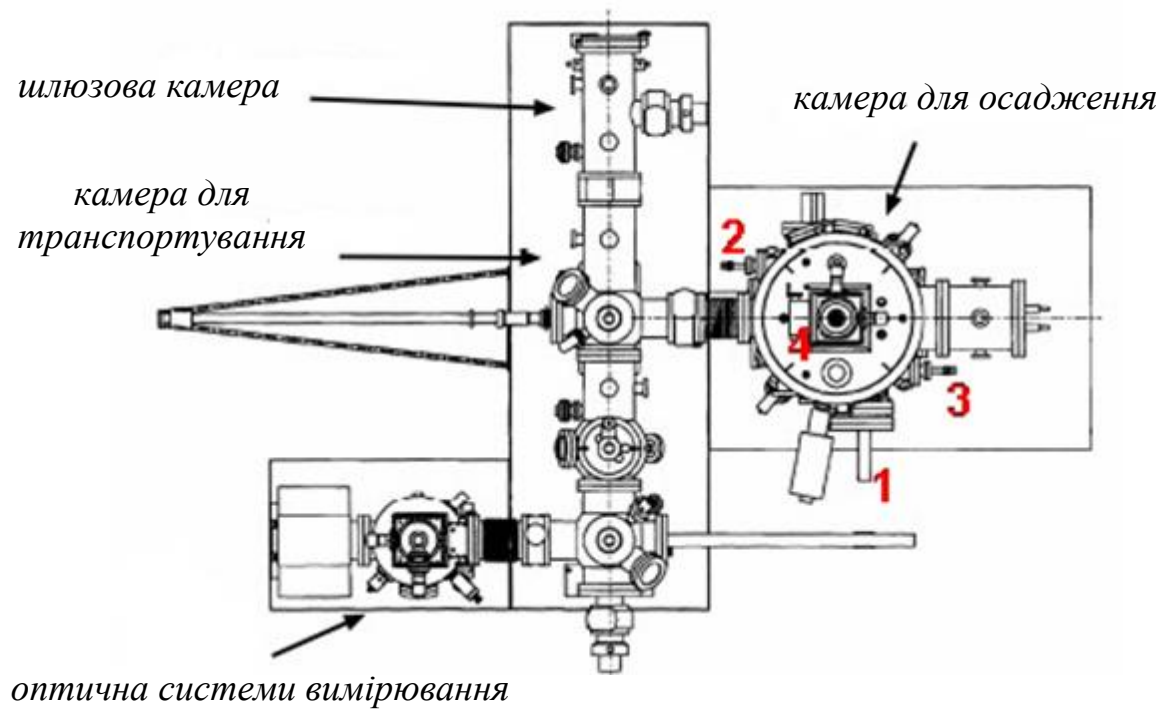


Рисунок 2.1 – Принципова схема установки молекулярно-променевого осадження для отримання зразків: 1 – електронно-променевий випаровувач, 2 – ефузер, 3 – оптична системи вимірювання, 4 – камера для осадження [100]

Після введення підкладок у шлюзову камеру, вони протягом однієї години при тиску не менше $5 \cdot 10^{-4}$ Па і при температурі $\sim 200^\circ\text{C}$ нагрівалися, а потім за допомогою спеціального тримача підкладку переміщували і виставляли в центрі камери осадження. Для рівномірного осадження підкладку обертали. Температуру підкладки ($T_{\text{п}}$) підтримували або кімнатною, або 200°C . Температуру контролювали за допомогою термопар. Початковий тиск у робочій камері складав $\sim 7 \cdot 10^{-9}$ Па. Під час осадження тиск становив $\sim 7 \cdot 10^{-7}$ Па. Застосування надвисокого вакууму дало можливість виключити вплив забруднюючих атомів залишкової атмосфери (N_2 , O_2 , Ar та інші) на фазовий склад і структуру при осадженні та термічній обробці нанорозмірних плівок.

Сурму (Sb) осаджували з ефузера (ефузійне джерело у вигляді комірки Кнудсена), нагрітого до температури 470°C , з постійною швидкістю $0,3 \text{ \AA/s}$.

Кобальт (Co) випаровували електронно-променевим методом. Для зміни хімічного складу плівок змінювали швидкість осадження Co в інтервалі (0,027-0,049) Å/с при постійній швидкості осадження Sb. Тривалість осадження в кожному випадку були обрані так, щоб зберегти товщину плівки близькою до 30 нм.

Для калібрування швидкості осадження Sb при різних температурах підкладки та отримання необхідної товщини використовувалися дані Резерфордівського зворотного розсіювання. Товщину плівки додатково контролювали методом рентгенівської рефлектометрії, а також за допомогою кварцового резонатору. Статистична величина похибки при вимірюванні товщини плівок складала ± 1 нм. Для одержання плівки з атомним співвідношенням $r_{Co}:r_{Sb}$ розраховували швидкість осадження Co (V_{Co}) за наступною формулою [99]:

$$V_{Co} = V_{Sb} \frac{\rho_{Sb} M_{Co} r_{Co}}{\rho_{Co} M_{Sb} r_{Sb}}, \quad (2.1)$$

де V_{Sb} – швидкість осадження Sb (0,3 Å/с);

M_{Co} і M_{Sb} – молекулярні маси;

ρ_{Co} і ρ_{Sb} – густини відповідних компонентів;

r_{Co}/r_{Sb} – атомне співвідношення (для отримання плівки $CoSb_3$ брали значення $r_{Co}/r_{Sb}=1/3$).

Швидкість осадження Co вимірювали за допомогою спеціального датчика густини парового потоку (оптична система вимірювання EIES "Electron Induced Emission Spectroscopy").

При відпрацюванні технології отримання нанорозмірних плівок складу $CoSb_3$ враховували такий фактор, як випаровування сурми. Вміст Sb в одержаній плівці (S_{Sb}) при співосадженні Co та Sb залежить від двох

параметрів: кількості сурми в молекулярному пучку (R_{Sb}) і температури підкладки.

Встановлена лінійна залежність вмісту сурми в плівці (S_{Sb}) від її концентрації в пучку (R_{Sb}), що описується рівнянням $S_{Sb}=0,96R_{Sb}+8,24\%$, пояснюється постійними коефіцієнтами адгезії при співосаdженні двох елементів Co і Sb (рис. 2.2, а) [99]. Концентрація Sb в осаdженій плівці більша, ніж у молекулярному пучку, так як хімічний склад формуючої плівки змінюється у відповідності з коефіцієнтами адгезії елементів у процесі осаdження. Ця лінійна залежність використовувалася в подальшій роботі як калібрувальна крива при співосаdження Co і Sb.

Дослідження впливу температури підкладки на зміну концентрації Sb показали, що зі збільшенням температури підкладки до 200°C кількість Sb в осаdжених плівках з концентрацією Sb 75 і 78 ат.% зменшується на (3-6) ат.% (рис. 2.2, б). Можливою причиною такої сильної десорбції Sb від зразка є зниження коефіцієнта прилипання при більш високих температурах. Точне рівняння кривої не може бути визначена за невеликою кількістю проведених досліджень, а тому цими кривими показана тільки тенденція цього процесу.

Таким чином, що на склад плівки впливає не тільки швидкість осаdження, а і температура підкладки, що враховували при кожному осаdженні для отримання бажаного складу. Похибка у визначенні хімічного складу залежить, зокрема, від точності калібрування параметрів осаdження і власне роботи з моделюванням отриманих результатів вимірювань. Отримана статистика даних дає змогу встановити точність визначення вмісту сурми на рівні $\pm 1\%$.

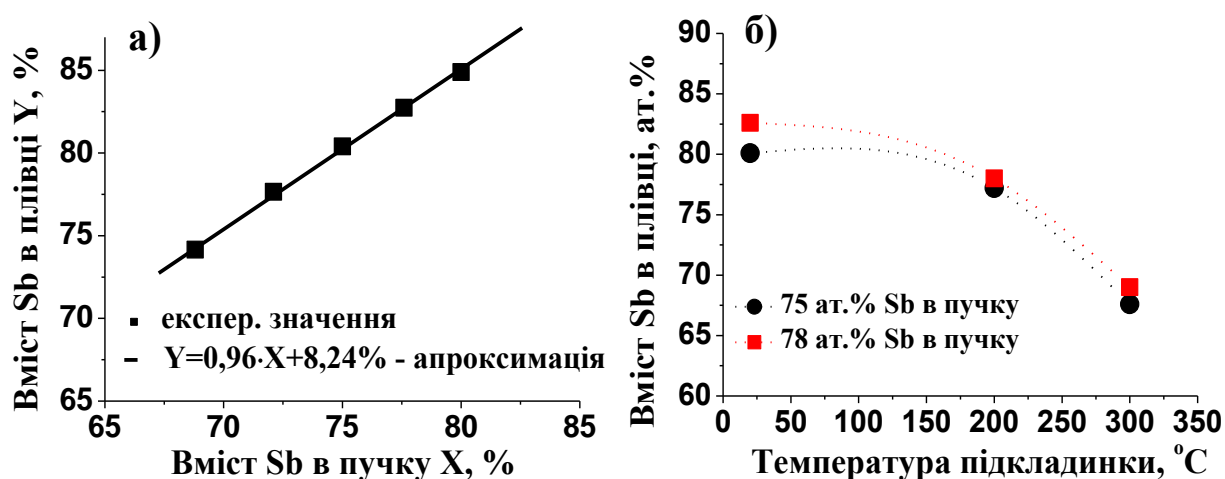


Рисунок 2.2 – Залежності вмісту Sb в осадженій плівці (S_{Sb}) від вмісту Sb в молекулярному пучку (R_{Sb}) (а) і від температури підкладки (б) [99]

За допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) був проведений аналіз рівномірності товщини плівки, осадженої при кімнатній температурі (рис. 2.3). Як видно із зображення поперечного перерізу, плівка являє собою рівномірну по товщині структуру.

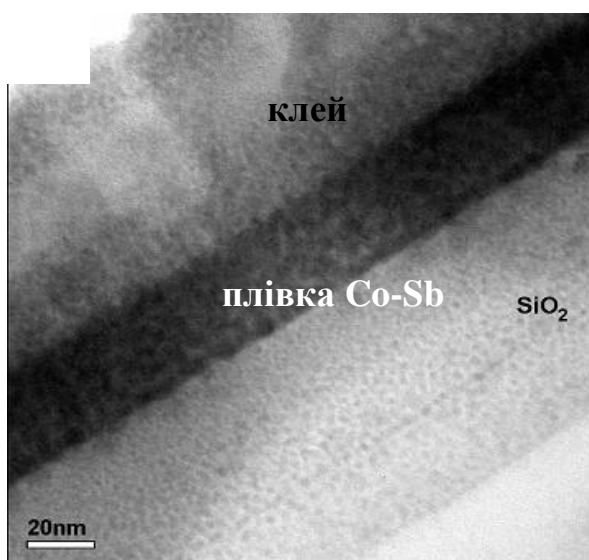


Рисунок 2.3 – ПЕМ-зображення поперечного перерізу плівки CoSb₃, осадженої на підкладку за кімнатної температури [99]

Експериментальне визначення товщини плівок Co-Sb було проведено за допомогою методу РЗР. Статистична величина похибки при вимірюванні товщини плівок складала ± 1 нм. Як бачимо на рисунку 2.4 товщина плівки приймає значення 30 ± 1 нм.

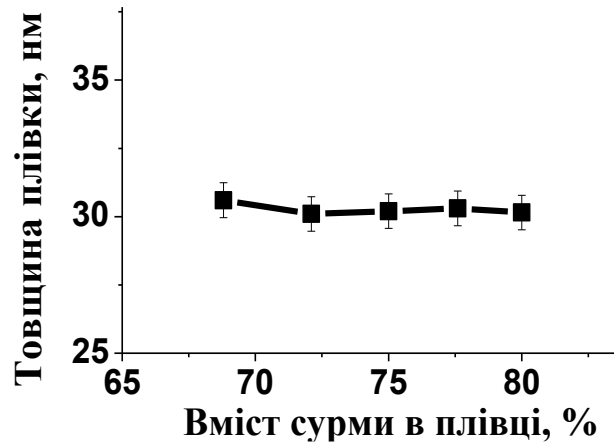


Рисунок 2.4 – Товщина плівок Co-Sb з різним вмістом сурми

2.2 Методи термічної обробки плівок Co-Sb

2.2.1 Відпал плівок Co-Sb в атмосфері азоту

Відпали в атмосфері азоту проводились на установці швидкісної термічної обробки AST SHS 10. Нагрів здійснювався за допомогою галогенних ламп. Термічна обробка проводилась в інтервалі температур (200-700)°C з витримкою 30 с. Швидкість нагріву складала 40°C/с. Послідовність термічної обробки виглядала наступним чином: зразок поміщали в камеру для відпалу, відкачували атмосферу повітря до тиску 10^{-1} Па за допомогою насосу і напускали азот, після чого проводився відпал. Перевага цього методу полягає в можливості короточасних відпалів, внаслідок чого дифузія частинок з атмосфери дуже знижена в порівнянні з іншими методами.

2.2.2 Відпал плівок Co-Sb у вакуумі

Відпал у вакуумі плівкових об'єктів дослідження проводили на приладі ВУП-5М (вакуумний універсальний пост). Рівень вакууму складав не менше $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Зразки нагрівалися протягом 1-5 хвилин і витримувалися при відповідній температурі в інтервалі від 100°C до 700°C тривалістю 30 с, 0,5 та 1 год, а потім охолоджувалися до температури $\sim 45^\circ\text{C}$. З метою визначення термічної стабільності плівок Co-Sb були проведені довготривалі відпали у вакуумі від 2 до 5 год.

2.3 Методики досліджень

В роботі використано комплекс сучасних високоточних методів фізичного матеріалознавства.

2.3.1 Рентгеноструктурний фазовий аналіз

Рентгенографічне дослідження фазового складу та структури зразків виконувались з використанням метода фотографічної реєстрації дифрагованих рентгенівських променів. Дослідження виконувались на пристрої УРС-55. Зйомку проводили у випромінюванні кобальтового аноду в камерах Дебая-Шерера з прискорюючою напругою 24 кВ та анодним струмом 25 мА. Тривалість експозиції складала до 30 годин. Також в роботі проводились рентгеноструктурні фазові дослідження за допомогою зйомок на дифрактометрах ДРОН УМ-1 (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}\text{-Fe}$) та Rigaku Ultima IV (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha}\text{-Cu}$) з використанням сцинтиляційних лічильників за геометрією Брегга-Брентано.

Враховуючи, що глибина проникнення рентгенівських променів у зразок складає декілька десятків мікрометрів, для отримання чіткої дифракційної картини фотометодом від нанорозмірних плівок збільшували час експозиції

до 30 год. Оскільки глибина проникнення рентгенівських променів значно більша за товщину досліджуваного об'єкта – нанорозмірної плівки, то на рентгенограмі можуть фіксуватись рефлекси від підкладки. В даній роботі на всіх дебаєграмах присутні точкові рефлекси від монокристалічного кремнію, який являється основою підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$. Діоксид кремнію знаходиться в аморфному стані [101].

Кожна фаза має свою елементарну кристалічну комірку. Родини атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій характерний тільки для даної ґратки комплекс значень міжплощинних відстаней d_{hkl} . Визначення фазового складу полікристалічних речовин по їх міжплощинним відстаням є однією з найбільш поширених та порівняно легко вирішуваних завдань рентгенівського аналізу [101].

Для того, щоб хвилі, розсіяні сімейством рівнобіжних площин кристала, дали максимум інтенсивності необхідно виконання наступного співвідношення між міжплощинною відстанню d , кутом падіння рентгенівських хвиль на дану кристалографічну площину θ і довжиною хвилі рентгенівського випромінювання λ [102]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

де d – міжплощинна відстань, яка властива даній фазі, Å;

θ – брегівський кут, град;

λ – довжина хвилі випромінювання, Å;

n – порядок відображення (будь-яке ціле число).

Ця рівність виражає основний закон дифракції рентгенівських променів у кристалах і називається умовою Вульфа-Брегга. Ця умова має просту фізичну інтерпретацію: рентгенівські хвилі, розсіяні сусідніми атомними площинами кристала, будуть при інтерференції підсилюватися в тому випадку, коли різниця ходу між ними дорівнює цілому числу довжин хвиль λ .

Так як λ для даного випромінювання відома, то задача визначення міжплощинних відстаней і параметра кристалічної ґратки зводиться до знаходження кутів θ для всіх рефлексів рентгенограми. Ідентифікація фаз проводилась за картотекою ASTM з використанням програмного забезпечення CaRine 3.0 шляхом порівняння кутового положення (міжплощинних відстаней) та інтенсивності рефлексів [102].

Співвідношення інтенсивностей ліній на дебаєграмах залежить від ряду факторів, у тому числі від умов зйомки, виду зразка. Це необхідно враховувати при зіставленні експериментальних даних, отриманих у різних умовах. Інтегральна інтенсивність відображення I дорівнює [102]:

$$I \approx \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} pA|F|^2, \quad (2.3)$$

де I – інтегральна інтенсивність;

θ – брегівський кут;

$|F|$ – структурна амплітуда, яка залежить від сортів атомів і їхніх відносних положень;

n – порядок відображення;

A – фактор поглинання (враховує можливе число тонких відображень від монокристала, що накладаються і зливаються в єдину лінію).

У випадку, якщо зразок у дифрактометрі має форму плоскої пластинки, фокусування променів, відбитих від пластинки, робить поглинання незалежним від θ , поглинання зменшує інтенсивності всіх дифрагованих пучків в рівне число раз і тому воно не впливає на відносні інтенсивності. За таких обставин фактором поглинання A при обчисленнях можна знехтувати [102].

За даними дифрактометричного аналізу були визначені розміри областей когерентного розсіювання з використанням формули Дебая-Шерера за

шириною на половині максимуму рефлексу (310) фази CoSb_3 . Розміри ОКР приблизно в 2 рази менші за розмір зерен, визначених за допомогою методів РЕМ та АСМ. Формула має наступний вигляд [102]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (2.4)$$

де d – розмір ОКР;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

B – ширина дифракційного рефлексу на половині висоти;

θ – кут дифракції.

2.3.1.1 Рентгеноструктурний метод визначення кількісного фазового складу

Вимірювання кількісного фазового складу проводились за методикою Русакова А.А. з використанням відношень інтенсивностей дифракційних максимумів на дифрактограмах від плівок з двофазним складом ($\text{CoSb}_3 + \text{Sb}$). Метод використовується для аналізу багатофазних сумішей (2 фази і більше), де всі компоненти являються кристалічними фазами [103].

В даній роботі за допомогою даних дифрактометричного аналізу вимірювали інтенсивності ліній I_1 і I_2 . Потім складали рівняння [103]:

$$I_1/I_2 = k_{12}(X_1/X_2), \quad (2.5)$$

де X_1 і X_2 – частка відповідних фаз, %;

I_1 і I_2 – інтенсивність кожної фази;

k_{12} – коефіцієнт пропорційності, який визначається за еталоном.

Інше рівняння для двофазної системи має вигляд [103]:

$$X_1 + X_2 = 100\% \quad (2.6)$$

Розв'язуючи систему з двох рівнянь, знаходимо вміст кожної фази. Відносна похибка методу складає 1-3 %.

2.3.1.2 Рентгенотензометрія – метод визначення механічних напружень у плівках

Вимірювання механічних залишкових напружень в зразках були проведені за допомогою рентгенівського методу $\sin^2\psi$ на дифрактометрі Rigaku Ultima IV.

Цей метод застосовується для дослідження напруженого стану і структур об'єктів з полікристалічних матеріалів. Він характеризується на вимірюванні міжплощинних відстаней з використанням явища дифракції рентгенівських променів на площинах решіток полікристалічних матеріалів. При рентгенівському способі вивчення залишкових напружень реалізується двохвісний напружений стан [103].

На практиці значення міжплощинної відстані d_0 , яка відповідає ненапруженому стану, часто невідомі. Замість значення d_0 використовують міжплощинну відстань, виміряну при $\psi=0$, а саме d_{\perp} . Така заміна характерна тим, що для більшості матеріалів пружні деформації можуть вносити відмінність в 0,1 % між значеннями d_0 і d_{ψ} , отриманими при різних ψ . Тому, загальна помилка, що вноситься цією заміною (наприклад, заміною d_0 на d_{\perp}) мала, порівняно з іншими можливими джерелами похибки. З урахуванням заміни d_0 на d_{\perp} рівняння має вигляд [103]:

$$\frac{d_{\psi_i} - d_{\perp}}{d_{\perp}} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi \quad (2.7)$$

і може бути апроксимовано прямою, що проходить через початок координат. Заміна d_0 на d_{\perp} дуже мало впливає на нахил графіку, а отже, на величину σ_{φ} . Лінійність $\sin^2 \psi$ -графіку зберігається і при побудові його в координатах d_{ψ} - $\sin^2 \psi$ або кристалів кубічної системи в координатах a_{ψ} - $\sin^2 \psi$ [103]:

$$d_{\psi_i} = d_{\perp} \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi_i + d_{\perp} \quad (2.8)$$

Кут нахилу $\sin^2 \psi$ обчислюють за формулою [103]:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d_{\parallel} - d_{\perp}}{1}, \quad (2.9)$$

де d_{\perp} – значення при $\psi=0^\circ$;

d_{\parallel} – значення, що отримано з $\sin^2 \psi$ - графіка шляхом екстраполяції його на $\sin^2 \psi=1$ при $\psi=90^\circ$.

Звідси компонента нормальних напружень, що лежать в площині поверхні, визначається за формулою [103]:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{E}{d_{\perp}(1+\nu)} \operatorname{tg} \alpha \quad (2.10)$$

Таким чином, при розглянутих припущеннях маємо лінійну залежність вимірюваної деформації від $\sin^2 \psi$.

В даній роботі вимірювання напружень в плівках визначали за дифракційним рефлексом (310) фази CoSb_3 . Відповідні константи брались як для масивного матеріалу (модуль Юнга $E=160$ ГПа, коефіцієнт Пуассона $\nu=0,193$).

2.3.2 Методи визначення хімічного складу плівок Co-Sb

2.3.2.1 Мас-спектрометрія вторинних нейтралей

Пошаровий хімічний аналіз проводили методом мас-спектрометрії вторинних нейтралей (МСВН) на приладі Specs INA-X.

МСВН являється високочутливим методом аналізу поверхні твердого тіла, котрий широко застосовується в напівпровідниковій техніці, біології, геології [104].

Застосування МСВН для аналізу складу забезпечує швидкий кількісний метод для визначення поверхні і характеристики матеріалів. Чутливий елементний аналіз, у поєднанні з кількісним хімічним аналізом, обов'язковий для того, щоб підготувати тонкі шари хорошої якості. Детальне знання поверхні в межах шаруватої структури або між тонким шаром і підкладкою може відігравати вирішальну роль у забезпеченні бажаних функціональних властивостей тонкошарової структури. Профілі розподілу домішок по глибині є одним з найкращих методів визначення розподілу глибини атомного складу [104].

При розпорошенні більшості матеріалів відсоток частинок, що виходять з мішені у вигляді нейтральних атомів, значно вище, ніж ті, що виходять у вигляді іонів. Тому розвитком і доповненням методу ВІМС є метод іонізації і подальшого аналізу вибитих нейтральних частинок. Такий метод отримав назву мас-спектрометрія вторинних нейтралей. Одним із його переваг є те, що нейтральні частинки можна іонізувати за рахунок такого процесу, який, не залежить ні від матриці, ні від властивостей поверхні зразка. Основні ж недоліки – це те, що іонізуються всі частинки, присутні в газовому середовищі приладу, а ефективність відбору іонізованих частинок в аналізатор значно менше, аніж у ВІМС [104].

У методі МСВН нейтральні атоми розпорошуються з поверхні зразка за допомогою Ar, Kr, Ne, плазми і розпізнаються після постіонізації.

Постіонізація може бути виконана лазерним випромінюванням або плазмою. Головна частина розпорошених частинок знаходиться в нейтральному стані (близько 99 %), таким чином кількісна оцінка МСВН набагато краще ніж ВІМС [104].

У МСВН зразок бомбардується іонами благородних газів з енергією в діапазоні (0,5-5,0) кеВ. Це призводить до розпорошення атомів і молекул від зразка, які залишають поверхню. Потік розпорошених частинок складається з іонів і нейтральних атомів. Нейтральні атоми виявлені постіонізацією атомів, що залишили поверхню. Імовірність, розпорошених іонізованих атомів вирватися з поверхні змінюється в межах 10^{-5} - 10^{-1} і залежить від поверхневого складу. Більшість розпорошених частинок нейтральні і змінюються в межах 90 % - 99 % [104].

На рисунку 2.5 зображено приклад системи МСВН, головна відмінність якої від стандартної системи ВІМС визначається у встановленні іонізаційної плазменної камери перед мас-спектрометром. Сітки між зразком та камерою діють як електричні діафрагми, не дозволяючи іонам обох знаків входити в камеру чи покидають її. Ось чому в іонізаційну камеру потрапляють тільки нейтральні частинки, а іонізаційні атоми в камері не можуть вернутися на зразок [104].

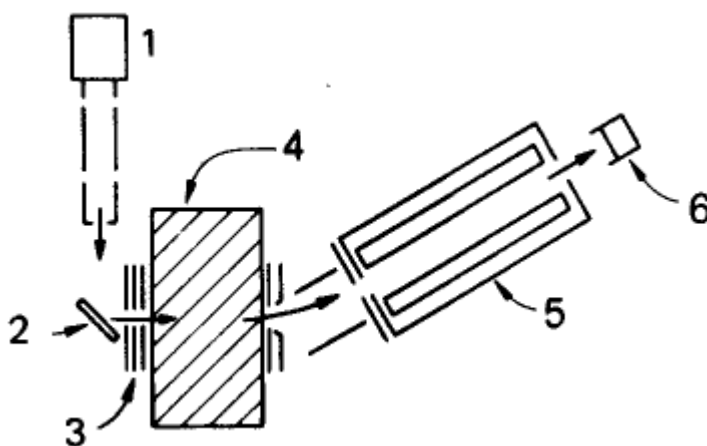


Рисунок 2.5 – Принципова схема установки для мас-спектроскопії вторинних нейтралей (МСВН), в якій розпорошені нейтральні частинки потрапляють у плазмове середовище для постіонізації. Утворені іони реєструються квадрупольним мас-спектрометром. 1 – іонна гармата, 2 – зразок, 3 – сітки, 4 – плазма, 5 – квадрупольний мас-спектрометр, 6 – детектор [104]

Іонізація нейтральних частинок в камері може проводитися з використанням високоякісної розрідженої плазми. Чутливість методу МСВН до низьких концентрацій домішок порівнюється з чутливістю методу ВІМС і складає близько $1 \cdot 10^{-6}$. Роздільна здатність по глибині ≤ 2 нм. Для іонізації нейтральних частинок можна замість плазми використовувати потужні лазери. В залежності від тривалості бомбардування іонами при визначенні концентрації хімічних елементів було взято лінійну залежність концентрації від інтенсивності, яка визначена у дослідженнях [104].

2.3.2.2 Метод Резерфордівського зворотного розсіювання

Метод Резерфордівського зворотнього розсіювання (РЗР) – це метод аналізу матеріалів, який характеризується на зворотному розсіюванні пучка швидких іонів при взаємодії його зі зразком. Вимірювання енергорозподілу розсіяних іонів дозволяють побудувати їх енергетичні спектри. Отримані

експериментальні значення енергії відбитих іонів дають інформацію про склад і товщину плівки. Обладнання складається із джерела іонів, електростатичного прискорювача іонів та детектора. Взаємодія іонів з атомами зразка відбувається через кулонівські сили.

Вимірювання методом РЗР проводилися в дослідницькому центрі в Дрездені-Розендорфі. Установка працює із іонами гелію (He^+), які прискорюються за допомогою прискорювача Ван-де-Граффа з енергією 1,7 МеВ. Після розсіювання іони проходять через напівпровідниковий детектор з багатоканальним аналізатором. Величина кута реєстрації обернено розсіяних іонів становила 170° . Для визначення хімічного складу плівки використовувалось рівняння [99, 105]:

$$\frac{F_1}{F_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right) \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^2, \quad (2.11)$$

де F_1 і F_2 – це площі, обмежені енергетичними лініями (РЗР-спектрами);
 Z_1 і Z_2 – атомні маси відповідних елементів.

Величина похибки при вимірюванні хімічного складу не перевищує 0,1 ат. %.

Товщина плівок визначалась моделюванням РЗР-спектрів за допомогою програмного забезпечення “Simnra” з використанням даних про елементний склад і параметри детектора. За допомогою моделювання була визначена поверхнева густина $[\text{N/A}]$, з якої потім було оцінено товщина плівки за допомогою рівняння 3.8 [99, 105]:

$$d = \frac{M_1 + (\frac{n_1}{n_2})M_2}{((\frac{n_1}{n_2}) + 1)\rho_s} \left[\frac{N}{A} \right] \quad (2.12)$$

де M_1 і M_2 – молярні маси елементів;

n_1/n_2 – атомне співвідношення (стехіометричний склад);

ρ_s – густина фази CoSb_3 ;

$[N/A]$ – поверхнева густина (визначається при моделюванні РЗР-спектрів).

Статистична величина похибки при вимірюванні товщини плівки складала ± 1 нм.

2.3.3 Резистометричні дослідження

Поверхневий електроопір досліджуваних зразків визначали чотирьох-зондовим методом. Пристрій для вимірювання електричного опору являє собою чотири однаково заточених зондів, що знаходяться на рівній відстані (1мм) один від одного. Цей метод завдяки своїм високим метрологічним показникам та простоті набув найбільш широке застосування в лабораторній і промисловій практиці [106].

Робочий струм, який протікає через зовнішню пару контактів становить приблизно 10 мА, добирається за допомогою еталонного зразка таким чином, щоб показники вольтметра чисельно співпадали зі значенням поверхневого опору у $\text{Ом}/\text{см}^2$. Вимірювання різниці потенціалів, виникаючої між внутрішньою парою контактів, проводилось в різних точках зразка для визначення середнього значення. Схему вимірювання двошарової структури показано на рисунку 2.6. Верхній шар має товщину d_1 і електропровідність σ_1 , нижній шар-товщину d_2 і електропровідність σ_2 [106].

Оскільки шари досить тонкі, то легко можна реалізувати умову

$d_1, d_2 < S$. В цьому випадку обидва шари по відношенню до зондів включені паралельно і для зондів в лінію виконується рівність [106]:

$$\sigma_1 d_1 + \sigma_2 d_2 = (U/I) \ln(2/\pi), \quad (2.13)$$

де U – різниця потенціалів, В;

I – сила струму, А.

Якщо електропровідність нижнього шару значно перевищує електропровідність верхнього, то $\sigma_2 d_2 \ll \sigma_1 d_1$ і нижній шар не буде впливати на протікання струму та поверхневий опір верхнього шару може бути визначено за формулою [106]:

$$R_s = (U/I)(\pi/\ln 2) \approx 4,53 \cdot (U/I) \quad (2.14)$$

При вимірюванні багатошарових структур обмежених розмірів, коли d та відстань від зонду до границі зразка приблизно дорівнює S необхідно враховувати вплив границь на електроопір. Це досягається введенням допоміжного множника. Схема вимірювання поверхневого електроопору в двошаровій структурі показана на рисунку 2.6 [106].

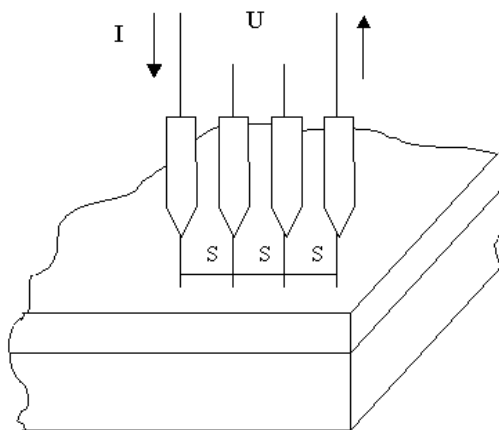


Рисунок 2.6 – Схема вимірювання поверхневого електроопору [106]

Джерелами випадкових похибок можуть бути фотопровідність та фото-е.р.с. на контактах. Тому вимірювання слід проводити в затемненій камері. Щоб виключити ефект нагрівання зразка при проходженні струму через зонди та вплив термоерс, виникаючих на контактах, робочий струм вибирають мінімально можливим. Відлік потенціалу на зондах проводять при двох полярностях струму. Отримані два значення усереднюють. На точність вимірювання значно впливає інжекція неосновних носіїв в напівпровідниках при пропусканні струму. Для зменшення впливу цього явища поверхню зразка піддають механічній обробці абразивними порошками [106].

За умов виконання всіх заходів по мінімізації величини похибок отримуємо значення з відхиленнями на рівні $\pm 4\%$.

2.3.4 Методи дослідження морфології поверхні плівок Co-Sb

2.3.4.1 Растрова електронна мікроскопія

Принцип дії растрового електронного мікроскопу (РЕМ) заснований на використанні деяких ефектів, що виникають при опроміненні поверхні об'єктів тонко сфокусованим пучком електронів – зондом. Як показано на рисунку 2.7 в результаті взаємодії електронів 1 зі зразком 2 генеруються різні

сигнали. Основними з них є потік електронів: відбитих 3, вторинних 4, Оже-електронів 5, поглинених 6, що пройшли через зразок 7, а також випромінювань: катодолюмінісцентного 8 і рентгенівського 9 [107].

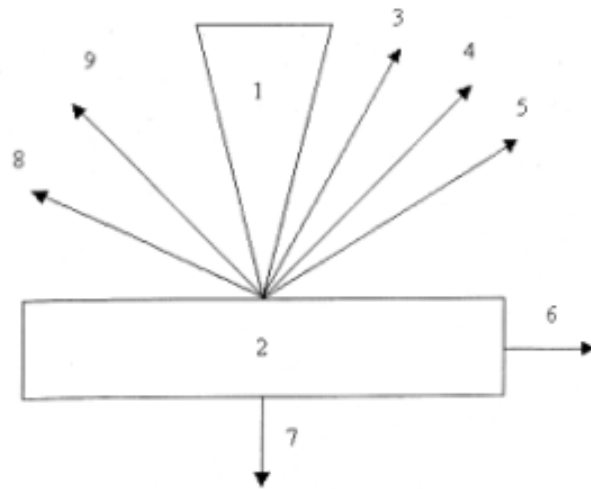


Рисунок 2.7 – Ефекти взаємодії електронного променя зі зразком.

1 – електронний промінь, 2 – зразок, 3 – відбиті електрони, 4 – вторинні електрони, 5 – Оже-електрони, 6 – струм поглинених електронів, 7 – електрони, що пройшли через зразок, 8 – катодолюмінісцентне випромінювання, 9 – рентгенівське випромінювання [107]

Для одержання зображення поверхні зразка використовуються вторинні, відбиті і поглинені електрони. Інші випромінювання застосовуються в РЕМ як додаткові джерела інформації [107].

Найважливішою характеристикою будь-якого мікроскопу є його роздільна здатність, яка визначається за такими параметрами: площею перетину чи діаметром зонда; контрастом, створеним зразком і детекторною системою; областю генерації сигналу в зразку [107].

Вплив контрасту на роздільну здатність виявляється в наступному. Формування контрасту в РЕМ визначається різницею детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка, чим вона більше, тим вище контраст зображення. Контраст залежить від декількох факторів: топографії поверхні, хімічного складу об'єкта, поверхневих локальних магнітних і електричних полів,

кристалографічної орієнтації елементів структури. Найважливішими з них є топографічний, який залежить від нерівностей поверхні зразка, а також композиційний, який залежить від хімічного складу. Рівень контрасту визначається також і ефективністю перетворення падаючого на детектор випромінювання, що створює сигнал на його виході. Якщо одержуваний у підсумку контраст недостатній, то його можна підвищити, збільшивши струм зонда. Однак великий потік електронів в силу особливостей електронної оптики не може бути добре сфокусований, тобто діаметр зонда зростає і, відповідно, знижується роздільна здатність [107].

Інший фактор, що обмежує можливості, залежить від розмірів області генерації сигналу в зразку. Схема генерації різних випромінювань при впливі електронного пучка на зразок представлена на рисунку 2.8. При проникненні первинних електронів у зразок вони розсіюються у всіх напрямках, тому усередині зразка відбувається розширення пучка електронів. Ділянка зразка, у якому первинні електрони гальмуються до енергії $E=0$, має грушоподібну форму. Бічне розширення електронного пучка в зразку в цьому випадку має величину від 1 до 2 мкм, навіть коли зонд має діаметр 10 нм. Розбіжність електронів приводить до того, що площа виходу на поверхню зразка електронів буде більше фокуса електронного пучка. У зв'язку з цим процеси розсіювання електронів всередині зразка дуже впливають на роздільну здатність зображень, одержаних у відбитих, вторинних і поглинених електронах [107].



Рисунок 2.8 – Області сигналів і просторовий дозвіл при опроміненні поверхні зразка потоком електронів (зонд). Області генерації: 1 – Оже-електронів, 2 – вторинних електронів, 3 – відбитих електронів, 4 – характеристичні рентгенівські випромінювання, 5 – гальмового рентгенівського випромінювання, 6 – флуоресценції [107]

Відбиті електрони утворюються при розсіюванні первинних електронів на великі кути (до 90°) в результаті однократного пружного розсіювання або в результаті багаторазового розсіювання на малі кути. В остаточному разі первинні електрони, випробувавши ряд взаємодій з атомами зразка і втрачаючи при цьому енергію, змінюють траєкторію свого руху і залишають поверхню зразка. Розміри області генерації відбитих електронів значні і залежать від довжини пробігу електронів у матеріалі зразка. Довжина області зростає із збільшенням напруги, що прискорює первинні електрони, і зменшенням середнього атомного номера Z елементів, що входять до складу зразка. Довжина області може змінюватися від 0,1 до 1 мкм. Електрони, що втратили в процесі відображення частину енергії, залишають зразок на

відносно великих відстанях від місця падіння електронного зонда. Відповідно перетин, з якого одержують сигнал, буде істотно більше перетину зонда. Тому дозвіл РЕМ у режимі реєстрації відбитих електронів невеликий і змінюється від десятків нанометрів при роботі з невисокими прискорюючими напругами і важкими матеріалами до сотень нанометрів при роботі з великими прискорюючими напругами і легкими матеріалами [107].

Важливою особливістю емісії відбитих електронів є її залежність від атомного номера елементів. Якщо атомний номер атомів матеріалу в крапці падіння первинного пучка електронів малий (легкі атоми), то утвориться менша кількість відбитих електронів з малим запасом енергії. В областях зразка, що містять високу концентрацію атомів з великим атомним номером (важкі атоми), більше число електронів відбивається від цих атомів і на меншій глибині в зразку, тому втрати енергії при їхньому русі до поверхні менше. Ці закономірності використовуються при одержанні зображень у відбитих електронах [107].

Первинні електрони, що проникають у зразок, взаємодіють з електронами зовнішніх оболонок атомів зразка, передаючи їм частину своєї енергії. Відбувається іонізація атомів зразка, а електрони, що вивільняються в цьому випадку, можуть залишити зразок і бути виявлені у виді вторинних електронів. Вони характеризуються дуже малою енергією до 50 еВ і тому виходять з ділянок зразка дуже близьких до поверхні. Глибина шару, що дає вторинні електрони, складає 1-10 нм. У межах цього шару розсіювання електронів дуже мало, і тому при одержанні зображень у вторинних електронах роздільну здатність визначається насамперед діаметром первинного зонду. Вторинні електрони забезпечують максимальну в порівнянні з іншими сигналами розподільчу здатність порядку 5-10 нм. Тому вони є в РЕМ головним джерелом інформації для одержання зображення поверхні об'єкта. Кількість вторинних електронів, що утворюється, слабо залежить від атомного номера елемента. Основним параметром, що визначає

вихід вторинних електронів, є кут падіння пучка первинних електронів на поверхню об'єкта. Таким чином, варіації нахилу мікроділянок поверхні викликають різко виражені зміни у виході вторинних електронів. Цей ефект використовується для одержання інформації про топографію поверхні [107].

В роботі за результатами аналізу знімків, отриманих растровою електронною мікроскопією, визначали кількісний фазовий склад металографічним методом «сітки» із застосуванням програмного забезпечення Image-Pro Plus v.7.0.

В роботі використовували растровий електронний мікроскоп РЕММА-106И. Дослідження проводилися при збільшеннях в 1000-2000 разів з прискорюючою напругою 20 кВ.

2.3.4.2 Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силова мікроскопія дозволяє на атомному рівні аналізувати структуру різних твердих матеріалів – кераміки, скла, металів, напівпровідників. Дослідження плівкових об'єктів проводили на приладі атомно-силового мікроскопу DI Dimension 3000.

Дані вимірювання можна проводити не тільки в вакуумі, але і на повітрі, в атмосфері будь-якого газу і навіть у краплі рідини. Цей метод незамінний і для дослідження біологічних об'єктів [108]. Мікрозонд являє собою тонку платівку-консоль (кантилевер). На кінці кантилевера розташований гострий шип з радіусом закруглення від 1 до 10 нм. При переміщенні мікрозонда вздовж поверхні зразка вістря шипа піднімається і опускається, окреслюючи мікрорельєф поверхні, подібно до того, як ковзає голка по грамплатівці патефону. На виступаючій наприкінці кантилевера (над шіпом) розташований зеркальний майданчик, на який падає, а потім відбивається промінь лазера. Коли шип опускається і піднімається, то на нерівностях поверхні відбитий промінь відхиляється і це відхилення реєструється фотодетектором. Дані

фотодетектора використовуються в системі зворотного зв'язку, яка забезпечує постійну силу тиску вістря на зразок [108, 109].

П'єзоелектричний перетворювач може реєструвати зміну рельєфу зразка в режимі реального часу. В іншому режимі роботи реєструється сила взаємодії вістря з поверхнею при постійному положенні шипа над зразком. Мікрозонд зазвичай роблять з кремнію або нітриду кремнію. Роздільна здатність методу складає приблизно 0,1-1 нм по горизонталі і 0,01 нм по вертикалі. Зміщуючи зонд по горизонталі, можна отримати відповідний рельєф і за допомогою комп'ютера побудувати тривимірне зображення. При використанні атомно-силової мікроскопії не потрібно, щоб зразок проводив електрику. Завдяки цьому атомно-силова мікроскопія знайшла широке застосування для аналізу різноманітних об'єктів. На рисунку 2.9 показана схема атомно-силового мікроскопу [108, 109].

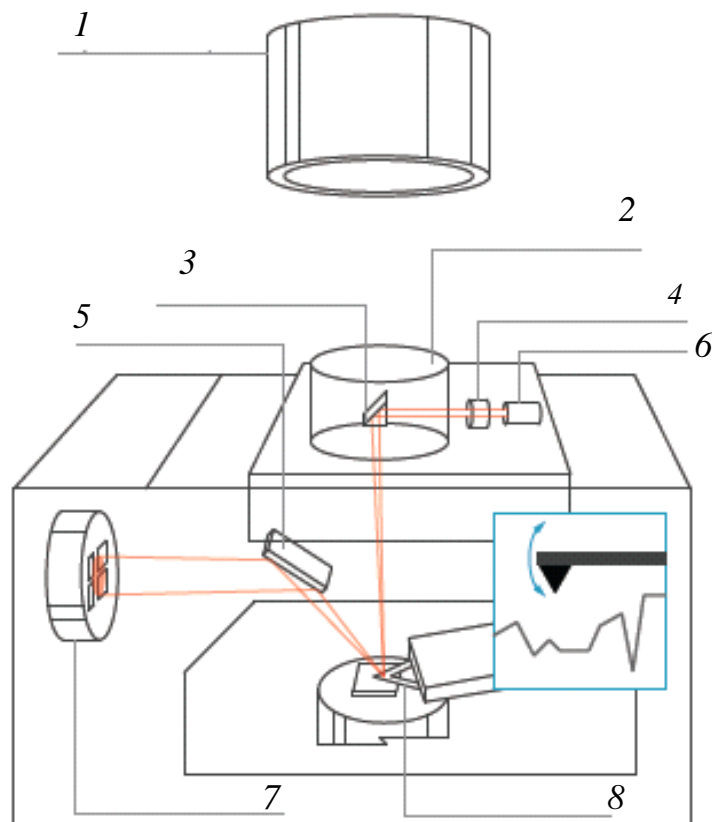


Рисунок 2.9 – Схема атомно-силового мікроскопу:

1 – об'єктив мікроскопу, 2 – вікно, 3 – призма (дзеркальна), 4 – об'єктив оптичний, 5 – дзеркало, 6 – лазер, 7 – фотодетектор, 8 – кантілевер [108]

В роботі при обробці АСМ-зображень для визначення кількісних характеристик якості поверхні плівок використовували програмне забезпечення Gwyddion 2.13.

2.4 Висновки до розділу 2

З метою вивчення фазового складу, структури та електропровідних властивостей в нанорозмірних плівках Co-Sb і вирішення поставлених у роботі завдань застосовано комплекс сучасних методів фізичного матеріалознавства. Режими та параметри відповідного експериментального обладнання підбирались таким чином, щоб забезпечити отримання максимально об'єктивних даних про фазовий склад, структуру та електрофізичні властивості досліджуваних плівок Co-Sb.

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА І ФАЗОВИЙ СКЛАД НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), ОСАДЖЕНИХ НА ПІДКЛАДКИ $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 20°C І 200°C МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ У ВАКУУМІ

Даний розділ присвячений дослідженню впливу температури підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при осадженні (20°C та 200°C) та вмісту сурми (C_{Sb}) на фазовий склад, структуру та електропровідні властивості нанорозмірних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb)

3.1 Структура і фазовий склад плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 3,5$) (72-78 ат.% Sb), осаджених за кімнатної температури

Плівки Co-Sb з концентрацією сурми від 72 ат.% до 78 ат.% після осадження на підкладку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ за кімнатної температури (20°C) знаходяться в рентгеноаморфному стані. Цей факт підтверджується відсутністю дифракційних рефлексів на дифрактограмах (рис.3.1 та рис.3.2, а) і на дебаєграмі (рис.3.2, б). На дебаєграмі присутні тільки точкові рефлекси від монокристалічного кремнію, який являється основою підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ [110, 111]. Для формування кристалічного стану плівки в подальшому піддавали відпалу у вакуумі або в атмосфері азоту, про що доповідається в розділі 4.

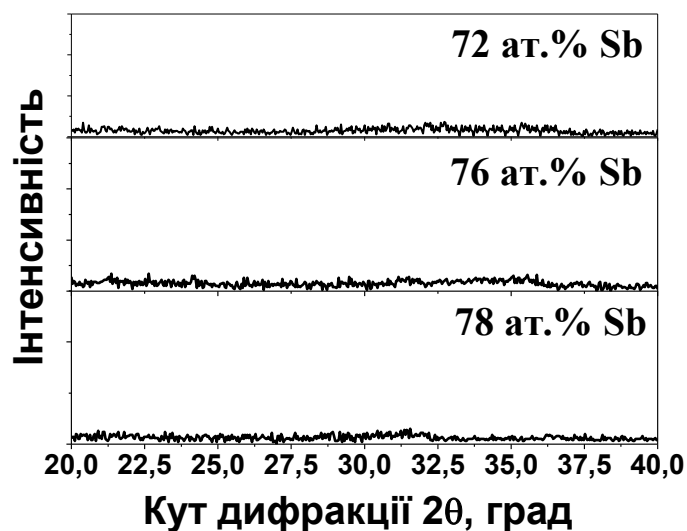


Рисунок 3.1 – Дифрактограми плівок CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 3,5$) (72-78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Cu)

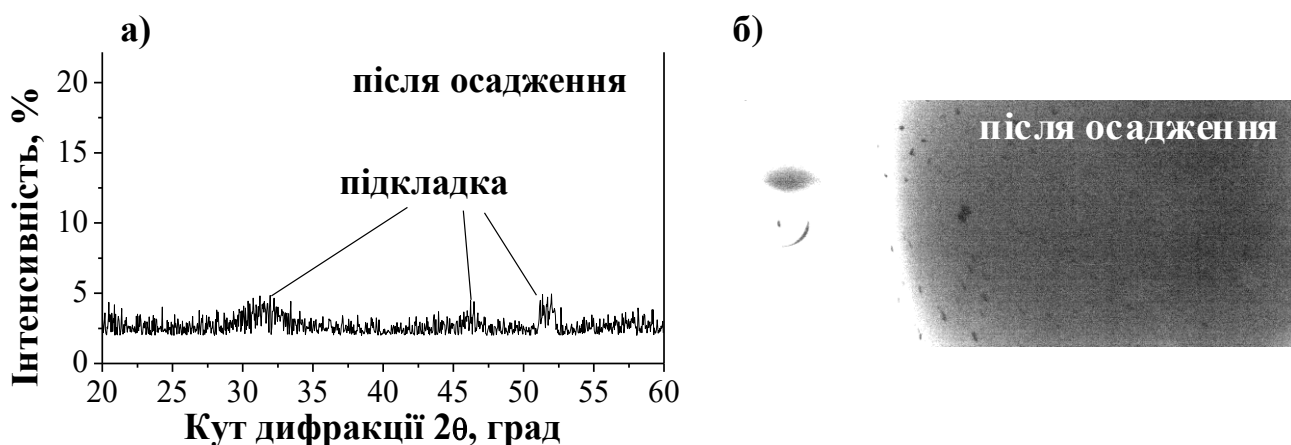


Рисунок 3.2 – Дифрактограма (а) і дебаєграма (б) плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Cu (а), $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co (б))

3.2 Кристалізація плівок CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb) при нагріві у вакуумі

Попередні дослідження процесу кристалізації після відпалу плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) у вакуумі при 100°C протягом 0,5 год показали, що перехід до кристалічного стану за такої температури не відбувається

(рис. 3.3). Кристалізації відбувається при температурах вище 100°C. Підвищення температури відпалу до 175°C призводить до переходу плівки в кристалічний стан [112].

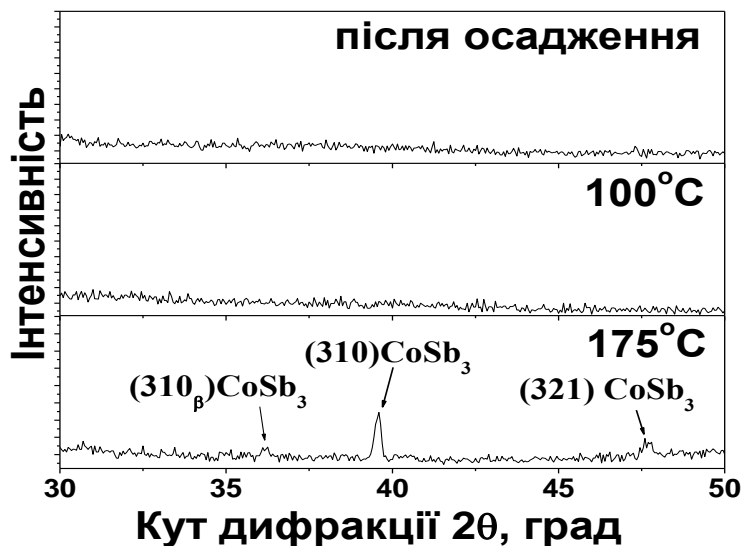


Рисунок 3.3 – Дифрактограми плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ та після відпалів при температурах 100°C і 175°C протягом 0,5 год (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Fe)

Згідно резистометричних даних процес переходу із рентгеноаморфного стану в кристалічний у плівках CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb) супроводжується стрибкоподібним збільшенням питомого електроопору в декілька разів (рис. 3.4). Електрофізичні властивості плівок залежать від їх хімічного і фазового складу.

Фазовий склад в плівках впливає на температурну залежність електроопору $R=f(T)$. В плівці CoSb_3 після кристалізації залежність $R=f(T)$ має напівпровідниковий характер, де переважає іонний тип провідності (рис. 3.4, а і б). В плівках з надлишком сурми більше 75 ат.% Sb температурна залежність електроопору має вигляд, що характерний для металів (рис. 3.4, в і г).

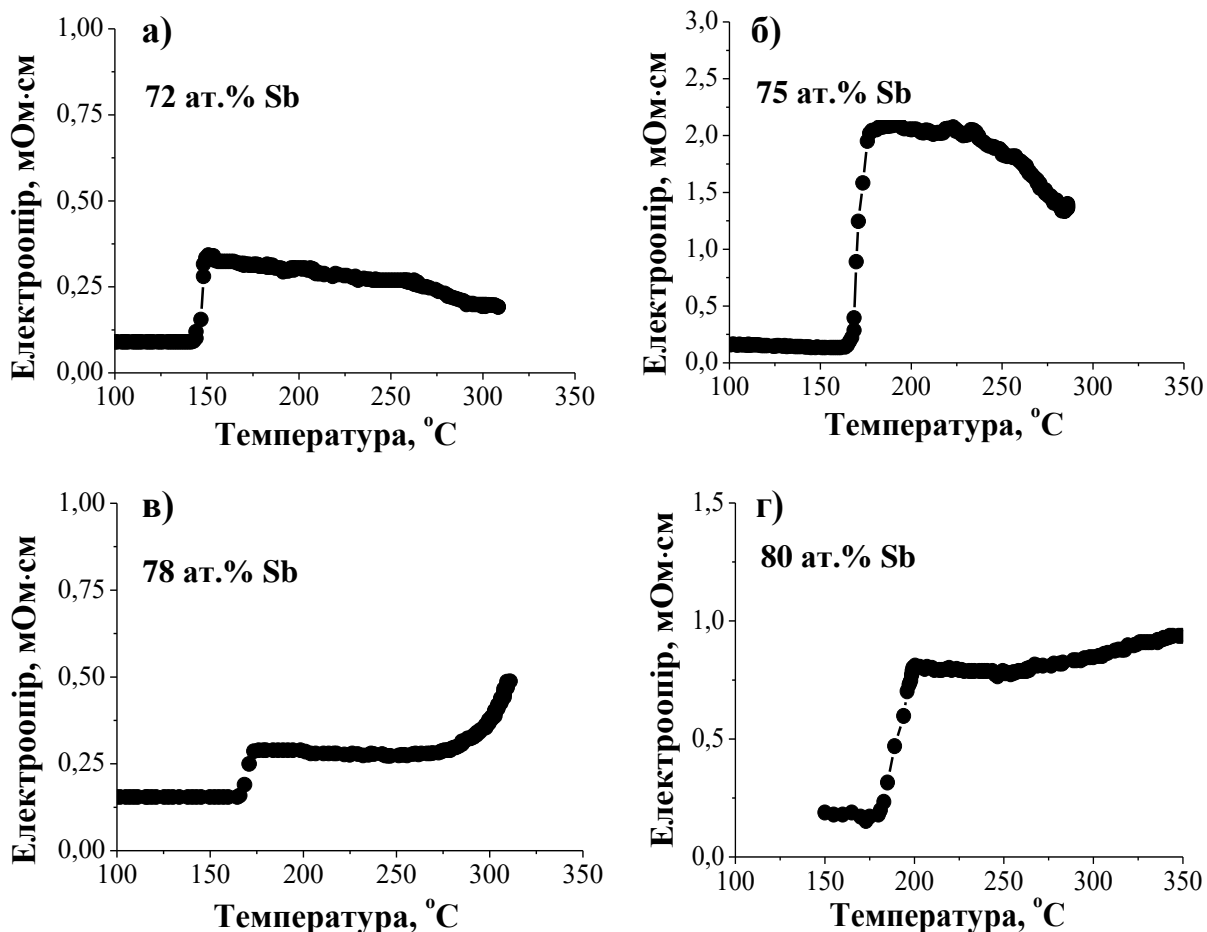


Рисунок 3.4 – Залежність електроопору плівок CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$, від температури нагріву у вакуумі

За допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу і резистометрії встановлено, що температурний інтервал кристалізації досліджуваних плівок зі збільшенням вмісту Sb зміщується в сторону більш високих температур і складає $(140-200)^\circ\text{C}$ (рис. 3.5). Температурний інтервал кристалізації плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb) складу скутерудиту CoSb_3 становить $(155-170)^\circ\text{C}$ [113].

Рентгеноструктурний фазовий аналіз показав, що після кристалізації рентгеноаморфних нанорозмірних плівок однофазний склад, що відповідає скутерудиту CoSb_3 , спостерігається в більш широкому концентраційному інтервалі (75-80) ат.% Sb, ніж це передбачається діаграмою фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb (табл.3.1).

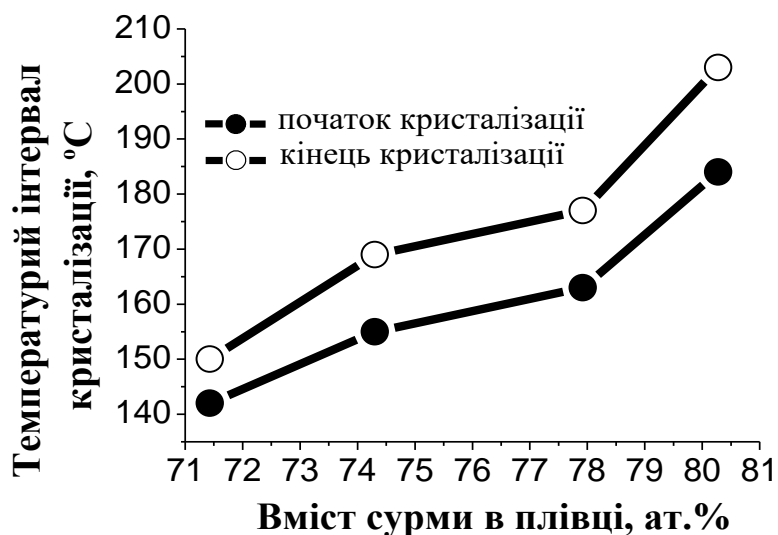


Рисунок 3.5 – Вплив вмісту сурми на інтервал кристалізації рентгеноаморфних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb)

Таблиця 3.1 – Фазовий склад після нагріву рентгеноаморфних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb).

	Концентрація Sb в плівці, ат.% Sb			
	72	75	78	80
$T_{\text{нагр}}, ^\circ\text{C}$	після нагріву			
100	рентгеноаморфний стан			
200	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
250	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3
300	$\text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$	CoSb_3	CoSb_3	CoSb_3

Розраховане значення параметра a для кубічної кристалічної решітки фази CoSb_3 в плівці Co-Sb (75 ат.% Sb) складає $9,032 \text{ \AA}$ (для матеріалу в масивному стані $a=9,0355 \text{ \AA}$). Періоди a фази CoSb_3 в плівках з надлишком сурми 78 ат.% та 80 ат.% приймають більші значення $9,047 \text{ \AA}$ і $9,054 \text{ \AA}$, відповідно. Більші значення параметра a кристалічної решітки скутерудиту

говорять про те, що атоми надлишкової сурми займають пустоти в елементарній кристалічній комірці (рис. 3.6). Ці результати свідчать про розширення області гомогенності скутерудиту CoSb_3 на 5 ат. % (75-80 ат. % Sb).

Припускаємо, що наявність такої області і пояснює той факт, що в плівках з надлишком сурми 78 ат. % та 80 ат. % кристалізація відбувається при більш високих температурах в інтервалі $(165-200)^\circ\text{C}$, що пов'язано з додатковими затратами енергії на перерозподіл атомів сурми в кристалічній решітці при кристалізації скутерудиту в області гомогенності (рис. 3, 4, в, г).

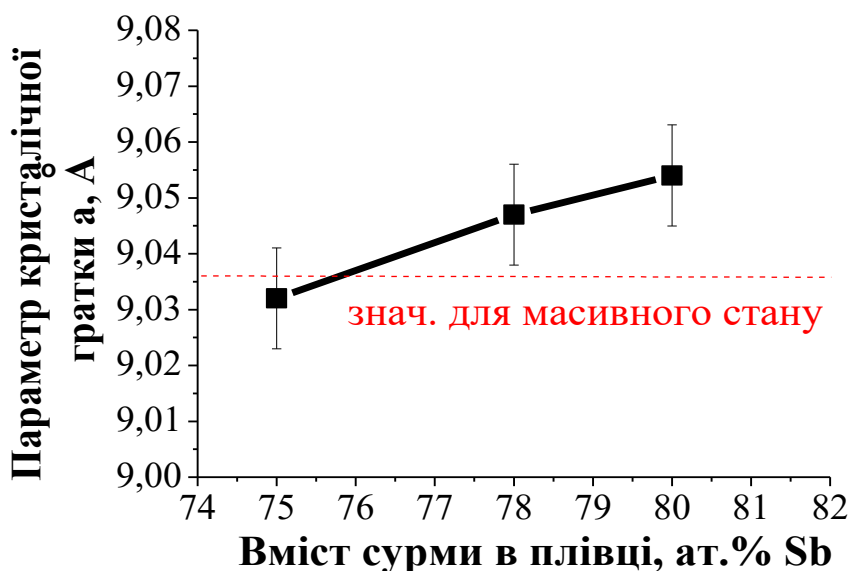


Рисунок 3.6 – Зміна параметра a фази CoSb_3 в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3 \leq x \leq 4,1$) (75-80 ат. % Sb) після нагріву при температурі 200°C

3.3 Структура і фазовий склад плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат. % Sb), осаджених при температурі 200°C

Після осадження на підкладку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ при температурі 200°C досліджувані плівки $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат. % Sb) мали кристалічну структуру (рис. 3.7). Співпадання інтенсивності дифракційних максимумів від плівок зі значеннями для масивного стану та рівномірна

інтенсивність по дифракційних кільцях на дебаєграмах свідчать, що плівки знаходяться в полікристалічному нетекстурованому стані (рис. 3.8).

Ідентифікація фазового складу показала, що в плівці $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb) з найменш досліджуваним вмістом сурми після осадження відбувається формування тільки антимоніду – фази CoSb_2 з моноклінною кристалічною решіткою. Збільшення концентрації сурми призводить до формування також фази CoSb_3 з кубічною кристалічною ґраткою типу скутерудиту (рис. 3.7, а). Цей двофазний стан зберігається в плівках у концентраційному інтервалі 65 ат.% < C_{Sb} < 75 ат.%. В плівці з вмістом $C_{\text{Sb}} \sim 75$ ат.% Sb під час осадження кристалізується фаза скутерудиту CoSb_3 .

В осаджених плівках більшого стехіометричного складу з надлишком сурми в інтервалі концентрацій 75 ат.% < $C_{\text{Sb}} \leq 81$ ат.% також спостерігається двофазний стан: окрім фази скутерудиту CoSb_3 , в плівках утворюється кристалічна фаза Sb (рис. 3.7, б та рис. 3.8, д) [114].

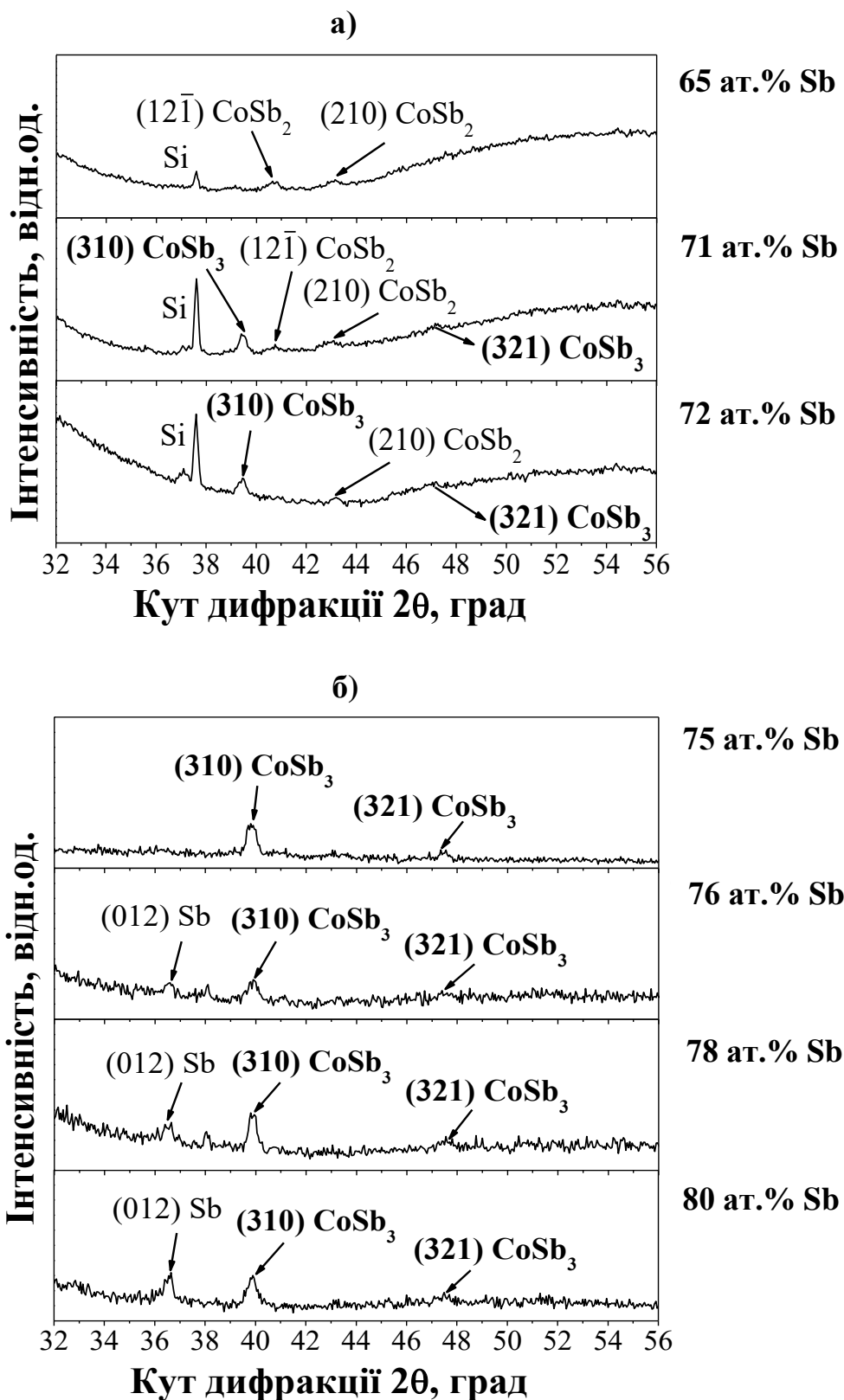


Рисунок 3.7 – Дифрактограми плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Cu (а), $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Fe (б))

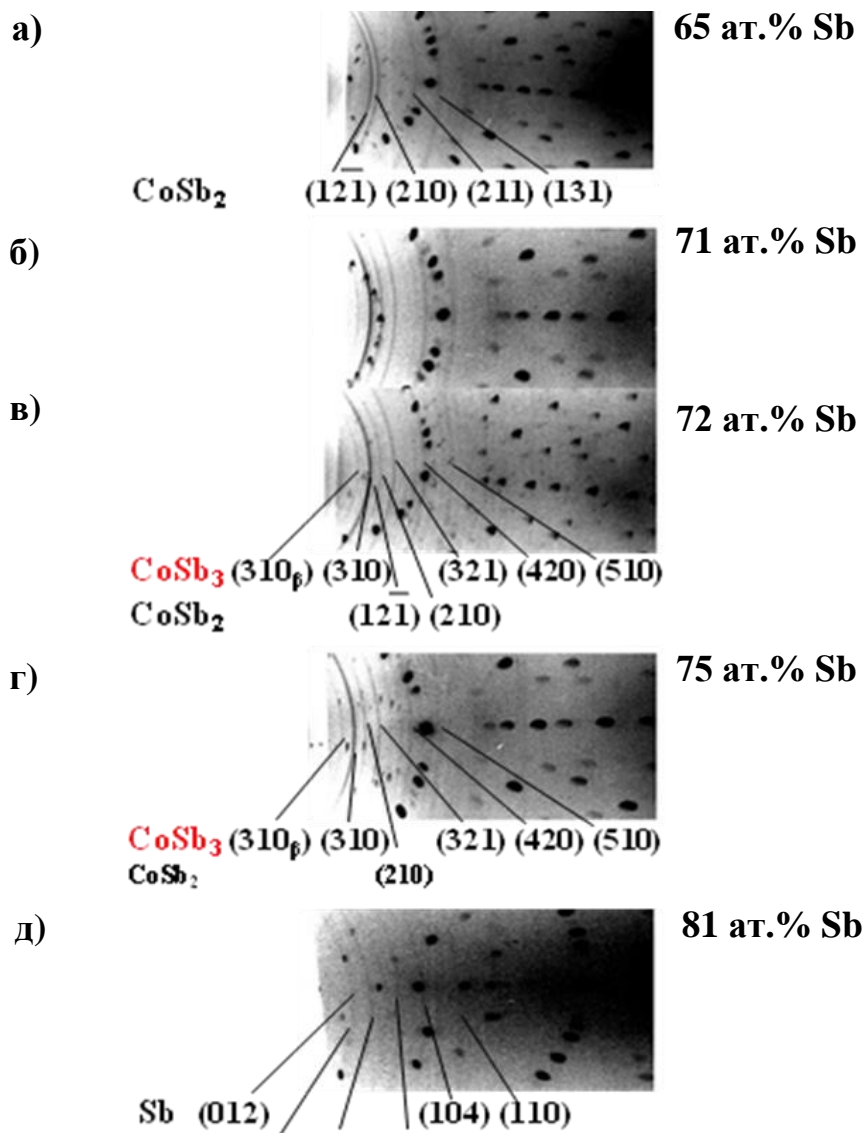


Рисунок 3.8 – Дебаєграми плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co)

Додатковий рентгеноструктурний фазовий аналіз за допомогою дифрактометру Rigaku Ultima IV щодо визначення структурно-фазового складу плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) показали результати, що є аналогічними попереднім дослідженням (рис. 3.9).

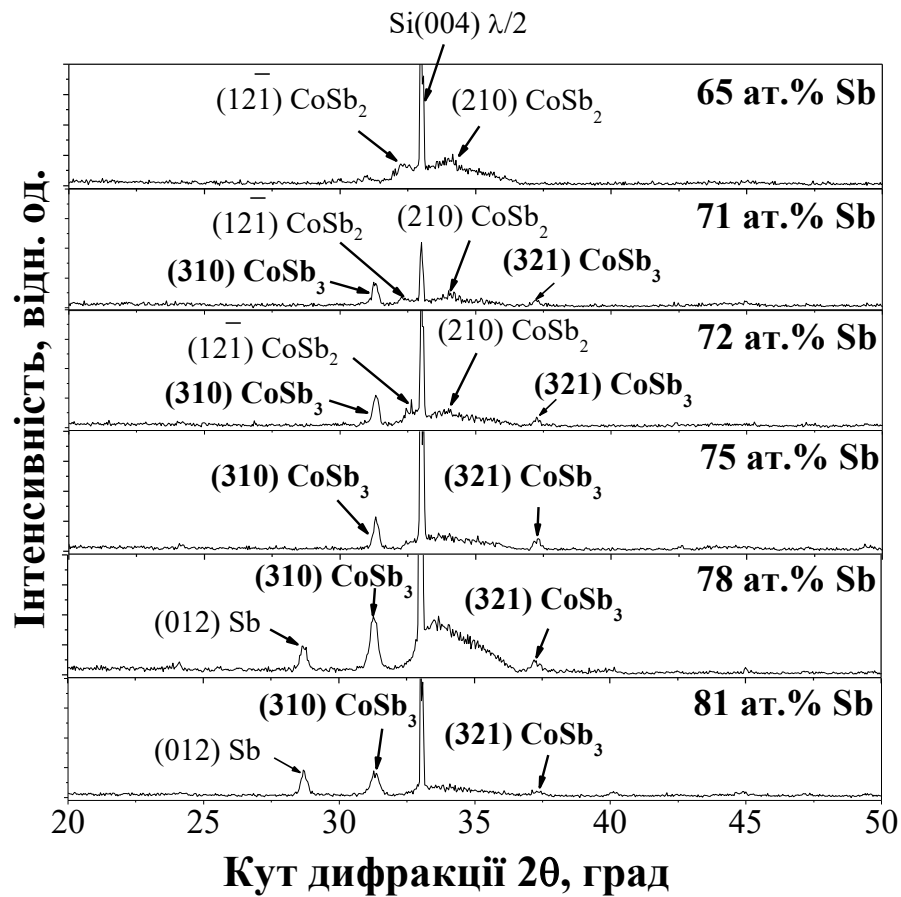


Рисунок 3.9 – Дифрактограми плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ (випромінювання $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Cu)

Зміна відношень інтенсивностей дифракційних рефлексів від фаз CoSb_2 , CoSb_3 та Sb на дифрактограмах свідчить про зміну фазового складу при збільшенні концентрації сурми в плівках. Відношення інтенсивностей дифракційних максимумів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ в концентраційному інтервалі $65 \text{ ат.\%} \leq C_{\text{Sb}} < 75 \text{ ат.\%}$ зменшується, що свідчить про збільшення кількості фази CoSb_3 при одночасному зменшенні CoSb_2 з підвищенням вмісту сурми (рис. 3.10, а). Зі зміни відношення інтенсивностей рефлексів $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ слідує, що з підвищенням концентрації сурми від 76 ат.% до 81 ат.% кількість фази CoSb_3 зменшується, а кількість кристалічної фази Sb, в свою чергу, збільшується (рис. 3.10, б).

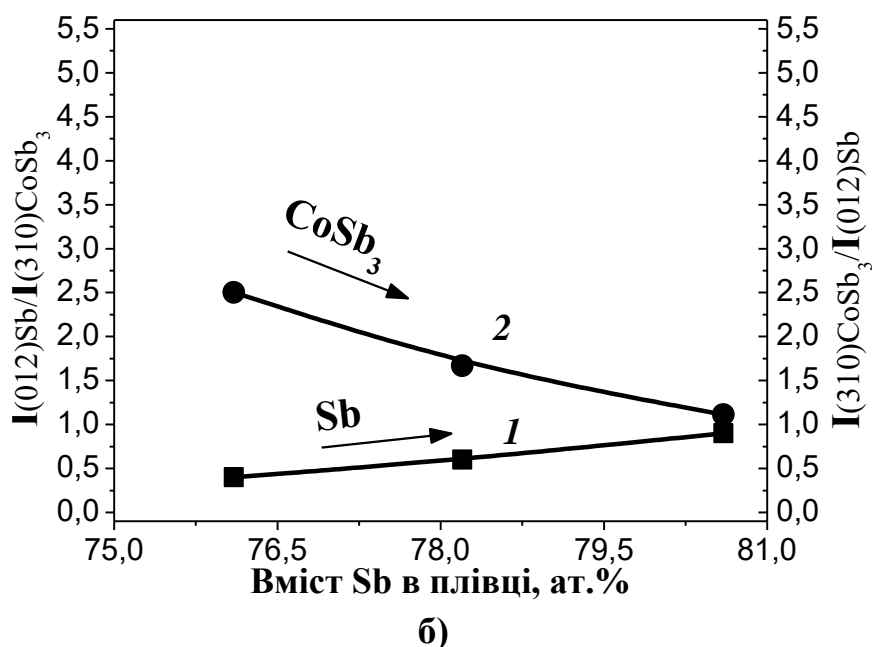
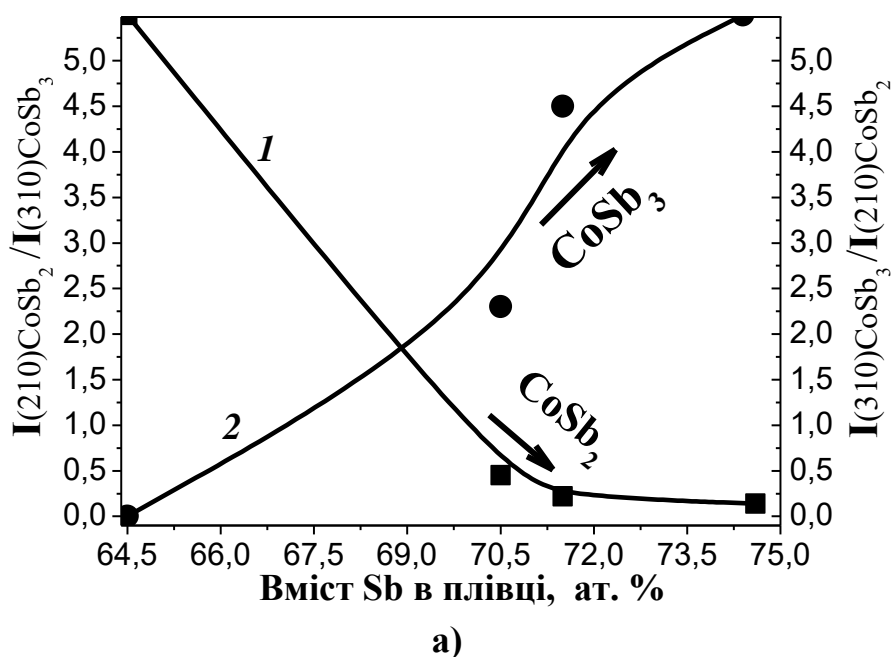


Рисунок 3.10 – Залежність відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів від вмісту сурми:

- а) $I(210)\text{CoSb}_2 / I(310)\text{CoSb}_3$ (1) і $I(310)\text{CoSb}_3 / I(210)\text{CoSb}_2$ (2) в плівках з $C_{\text{Sb}} \leq 75$ ат.%;
 б) $I(012)\text{Sb} / I(310)\text{CoSb}_3$ (1) і $I(310)\text{CoSb}_3 / I(012)\text{Sb}$ (2) в плівках з $C_{\text{Sb}} > 75$ ат.%

Слід відмітити, що в нанорозмірних плівках, осаджених при температурі підкладки 200°C , спостерігається хороша відповідність фазового складу діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb.

Закономірність фазоутворення в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) виражається наступною послідовністю:

- при концентрації ~ 65 ат.% Sb в плівці формується антимонід CoSb_2 ;
- в інтервалі концентрацій сурми $65 \text{ ат.\%} < C_{\text{Sb}} < 75 \text{ ат.\%}$ формується разом з CoSb_2 фаза CoSb_3 , кількість якої збільшується з підвищенням концентрації Sb;
- при вмісту сурми ~ 75 ат.% Sb в плівці утворюється кристалічна фаза CoSb_3 ;
- при вмісту сурми $C_{\text{Sb}} > 75$ ат.% додатково до CoSb_3 кристалізується фаза Sb [107].

Узагальнюючі експериментальні дані щодо визначення фазового складу плівок після осадження представлені в таблиці 3.2. В порівнянні з діаграмою фазової рівноваги для масивного стану в нанорозмірних плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), отриманих методом молекулярно-променевого осадження, змінюючи температуру підкладки, можна сформувати як рентгеноаморфний стан так і кристалічний [116].

Таблиця 3.2 – Фазовий склад плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ і $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$.

	Концентрація Sb в плівці, ат. %						
	65	71	72	75	76	78	81
	Відношення Co/Sb, відн. од.						
	1,8	2,4	2,5	~3	3,2	3,6	4,2
$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад після осадження						
20	рентгеноаморфний стан						
200	CoSb_2	$\text{CoSb}_3 +$ CoSb_2	$\text{CoSb}_3 +$ CoSb_2	CoSb_3	$\text{CoSb}_3 +$ Sb	$\text{CoSb}_3 +$ Sb	$\text{CoSb}_3 +$ Sb

На рисунку 3.11 представлена морфологія поверхні плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) і показана якісна модель щодо формування фазового складу в нанорозмірних плівках, осаджених при температурі підкладки 200°C . Можна бачити, що при осадженні з вмістом сурми ~ 75 ат.% формується скутерудит CoSb_3 (гомогенна система), зменшення або збільшення концентрації сурми призводить до утворення додатково інших фаз – формуються гетерогенні системи.

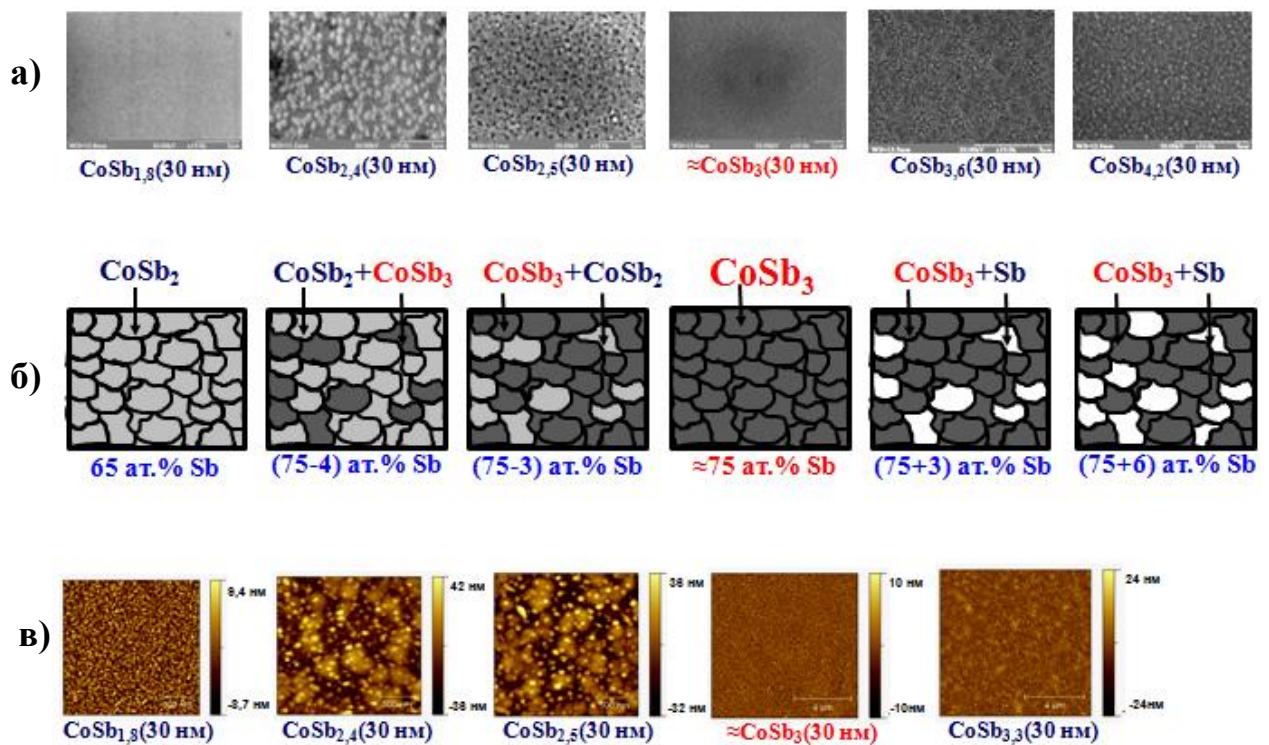


Рисунок 3.11 – Морфологія поверхні плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$: а) знімки поверхні, отримані за допомогою РЕМ; б) якісні модельні уявлення щодо формування фазового складу; в) знімки поверхні, отримані за допомогою АСМ

3.4 Зміна морфології поверхні осаджених плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,5$) (65-78 ат.% Sb) в залежності від вмісту сурми

Аналіз знімків, отриманих за допомогою атомно-силової мікроскопії, показав, що поверхня рентгеноаморфних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,5$)

(65-78 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=20^{\circ}\text{C}$, є гладкою і без розривів (рис. 3,12. а). Висота і глибина шорсткості поверхні складає в основному менше 1 нм (рис. 3,12. б).

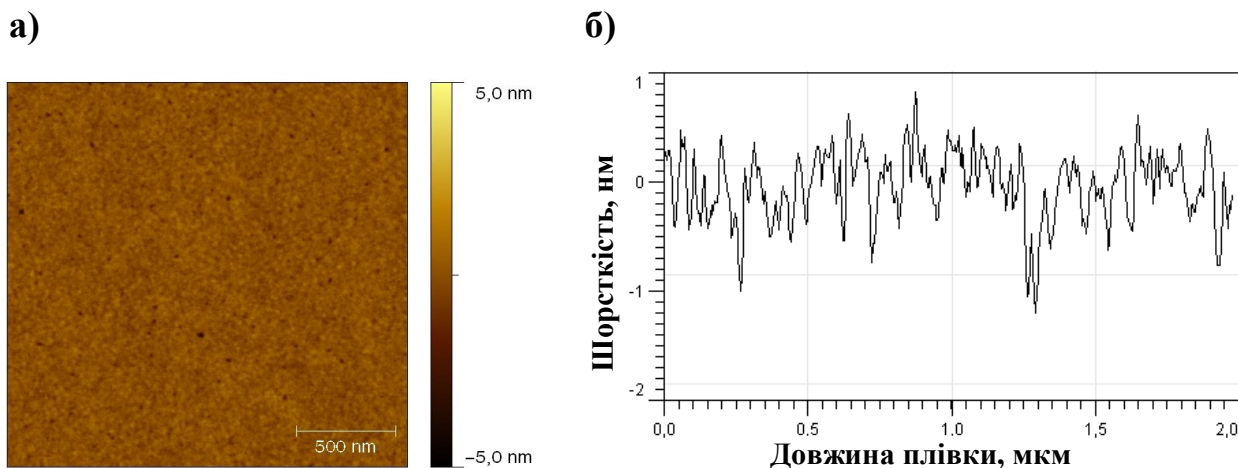


Рисунок 3.12 – АСМ-зображення (а) та профіль зміни шорсткості (б) поверхні плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^{\circ}\text{C}$. Знімки поверхні отримані за допомогою АСМ

Знімки морфології поверхні кристалічних плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 3,3$) (65-77 ат.% Sb), осаджених при температурі $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$, представлені на рисунку 3.13. Шорсткість поверхні плівки $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb) однофазного складу CoSb_2 має мінімальні значення $\sim 2\text{-}3$ нм (рис. 3.13, а). В осадженій плівці з більшою концентрацією сурми $\text{CoSb}_{2,4}$ (72 ат.% Sb) шорсткість різко збільшується до ~ 12 нм, що пов'язано зі зміною структури за рахунок появи в плівці додатково фази CoSb_3 , яка має іншу кристалічну решітку (рис. 3.13, б). Мінімальні значення шорсткості ~ 4 нм спостерігаються для плівок близьких до складу скутерудиту CoSb_3 (75 ат.% Sb) та $\text{CoSb}_{3,3}$ (77 ат.% Sb), в якій в основному присутня фаза CoSb_3 (рис. 3.14, в, г). Таким чином, шорсткість поверхні плівки має мінімуми в однофазних (гомогенних) структурах.

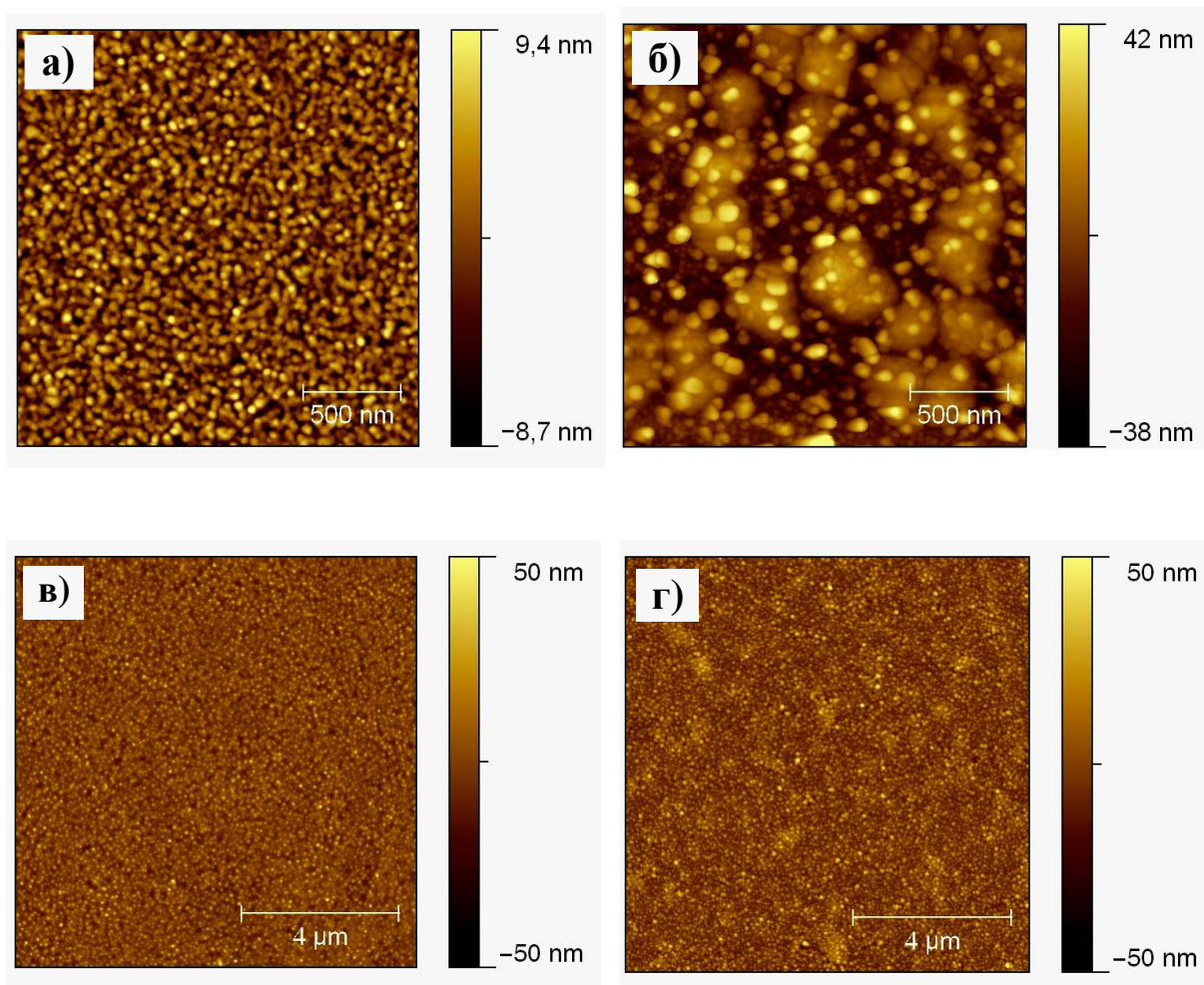


Рисунок 3.13 – АСМ-зображення поверхні плівок Co-Sb після осадження при $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$: а) 65 ат.% Sb; б) 72 ат.% Sb; в) 75 ат.% Sb; г) 77 ат.% Sb

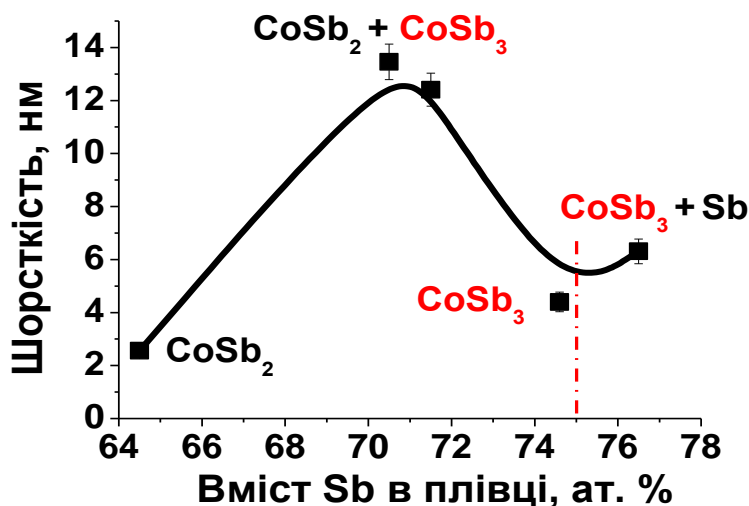


Рисунок 3.14 – Залежність шорсткості поверхні плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 3,3$) (65-77 ат.% Sb), осаджених при $T_p = 200^\circ\text{C}$, від вмісту сурми

Результати дослідження поверхні плівок за допомогою растрової електронної мікроскопії в режимі відбитих електронів представлено на рисунку 3.15. Знімки, які отримані в такому режимі, дають інформацію про розподіл електронної густини – області, збагачені елементом з більшим атомним номером виглядають яскравіше. А тому знімки, окрім даних про морфологію поверхні, несуть додаткову інформацію і про фазовий склад плівки. Так як антимонід CoSb_2 має більшу густину $8,24 \text{ г/см}^3$, то зерна цієї фази мають більш світлий вигляд в порівнянні з фазою CoSb_3 , густина якої складає $7,62 \text{ г/см}^3$. Зерна фази CoSb_3 на знімках мають вигляд більш темних областей (рис. 3.15).

На знімках поверхні гомогенних плівок $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb) та CoSb_3 (75 ат.% Sb) кольоровий контраст відсутній (рис. 3.15, а, г) в зв'язку з однофазним складом, відповідно фази – CoSb_2 і CoSb_3 . Розмір зерен складає порядку $\sim 40\text{-}60 \text{ нм}$. Збільшення вмісту сурми в плівках до 71 та 72 ат.% призводить до формуванню гетерогенної системи ($\text{CoSb}_2 + \text{CoSb}_3$), що призводить до зміни морфології поверхні та появи фазового контрасту на знімках (рис. 3.15, б, в) [117].

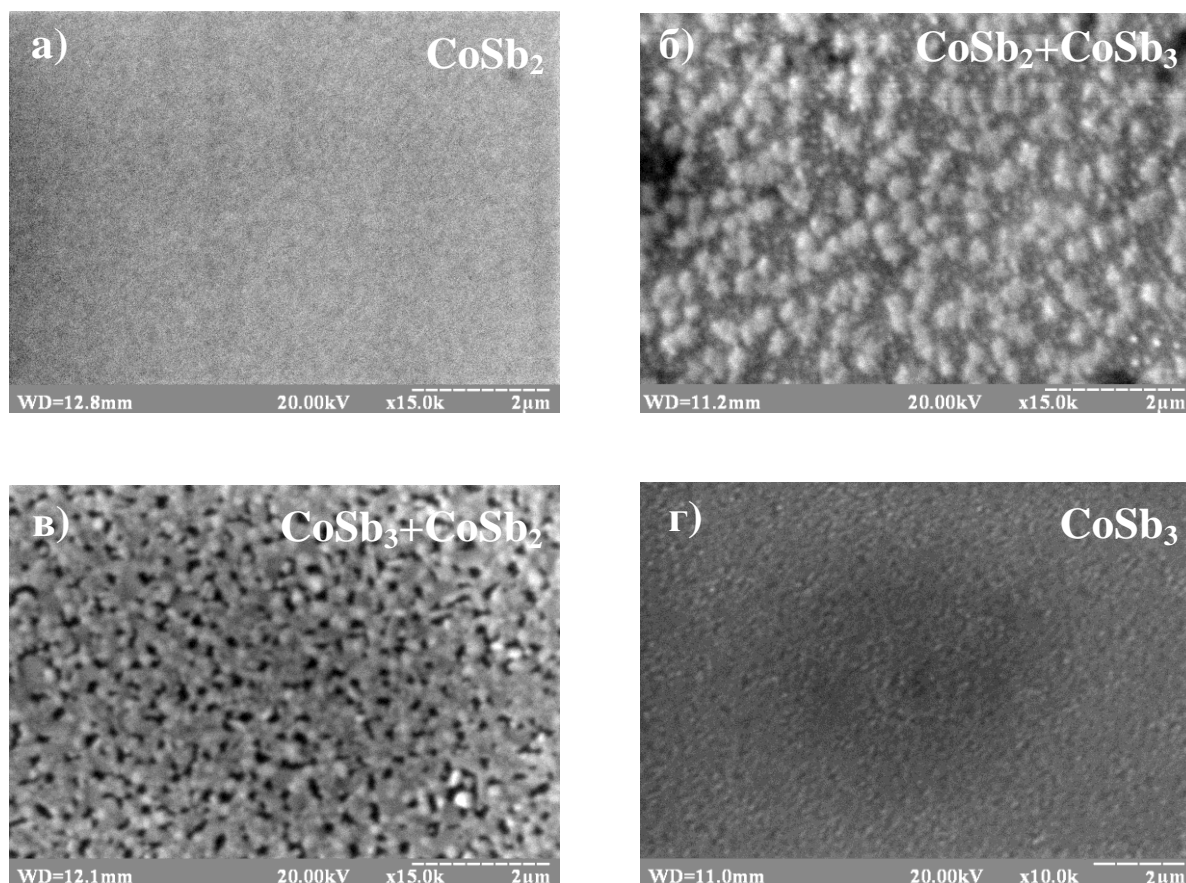


Рисунок 3.15 – РЕМ-зображення поверхні плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 3$) (65-75 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$: а) 65 ат.% Sb; б) 71 ат.% Sb; в) 72 ат.% Sb; г) 75 ат.% Sb

За результатами кількісного металографічного аналізу РЕМ-знімків на рисунку 3.16 представлена зміна фазового складу плівок зі збільшенням вмісту сурми в інтервалі концентрацій від 65 до 75 ат.% Sb. Практично однофазний стан спостерігається в плівках $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb) і CoSb_3 (75 ат.% Sb), відповідно антимоніди CoSb_2 і CoSb_3 , а в проміжних складах – ці фази співіснують. З рисунку 3.16 слідує, що в даному концентраційному інтервалі зі збільшенням вмісту сурми в плівках зростає кількість скутерудиту CoSb_3 від 0 до 93%, а кількість фази CoSb_2 відповідно зменшується від 100 до 7%.

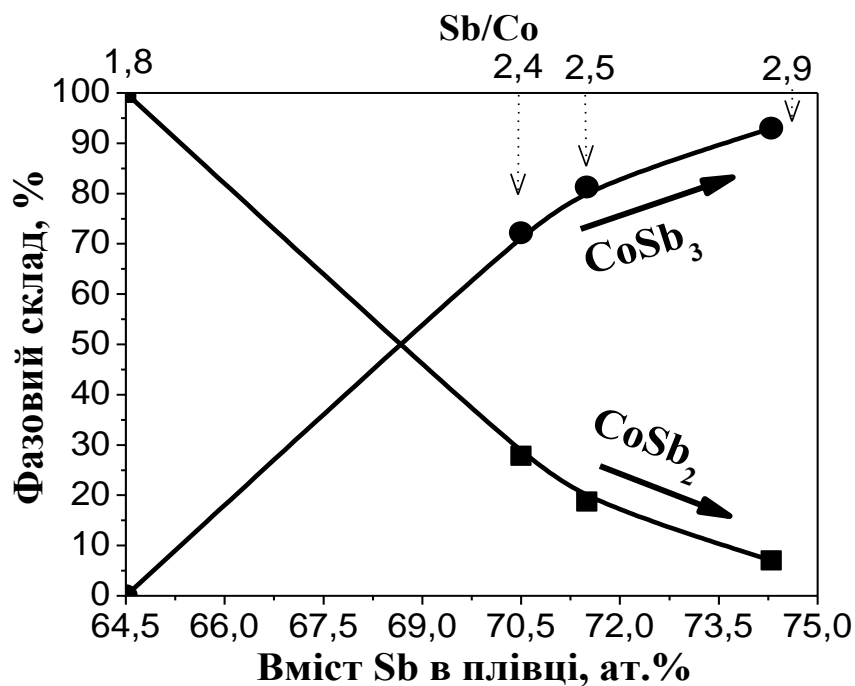


Рисунок 3.16 – Зміна фазового складу в плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 3$) (65-75 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$, за результатами кількісного металографічного аналізу

За даними растрової електронної та атомно-силової мікроскопії визначено розмір зерен у плівках CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 3,2$) (71-76 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ (рис. 3.17). В однофазній плівці складу скутерудиту CoSb_3 формується структура з мінімальними значеннями розміру зерен ~ 40 нм, збільшення або зменшення вмісту сурми в плівках і утворення двофазного складу сприяє формуванню структури з більшими розмірами зерен (рис. 3.18). Слід відмітити, що середній розмір зерен у нанорозмірних плівках на три порядки менший, ніж в матеріалах у масивному стані системи Co-Sb (рис. 3.18) [59].

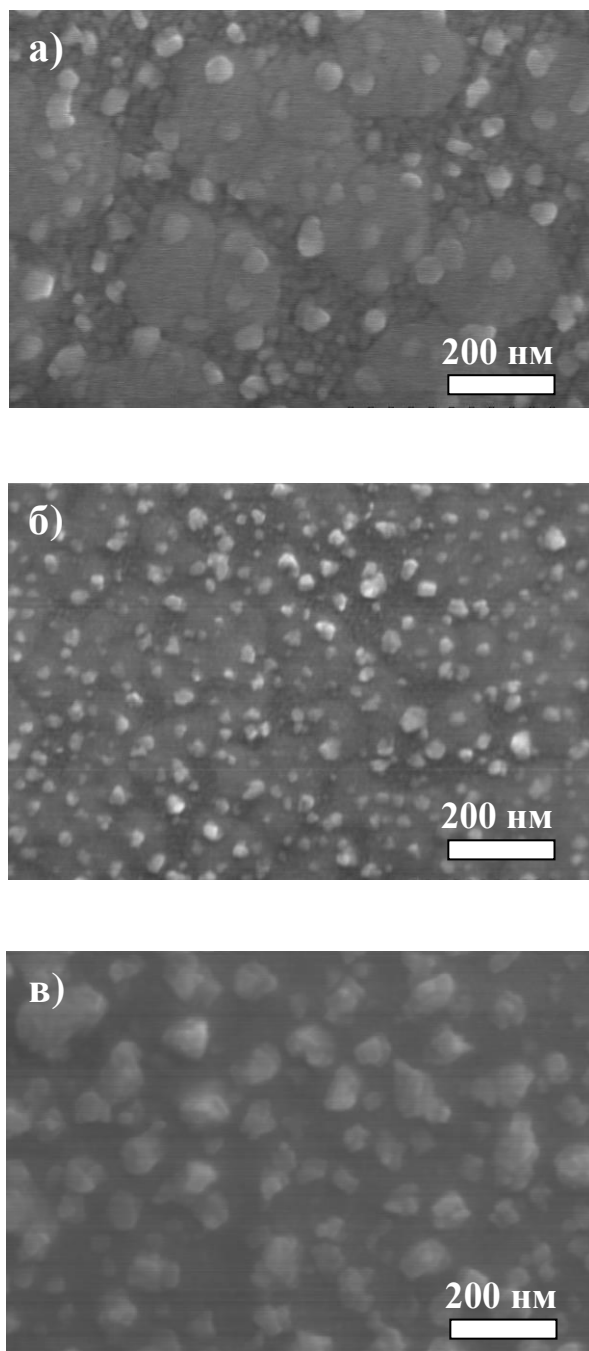


Рисунок 3.17 – РЕМ-зображення поверхні плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 3,3$) (72-76 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$: а) 72 ат.% Sb; б) 75 ат.% Sb; в) 76 ат.% Sb

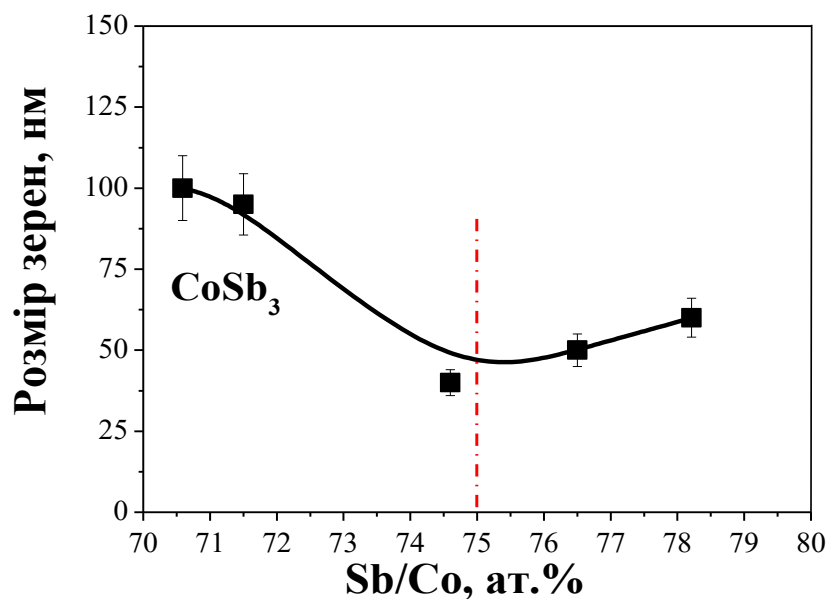


Рисунок 3.18 – Зміна розміру зерен фази CoSb_3 плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 3,6$) (71-78 ат. % Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$

3.5 Електропровідні властивості осаджених плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат. % Sb)

Резистометричні вимірювання чотирьохзодновим методом показали, що рентгеноаморфні плівки мають практично незмінні значення питомого електроопору. Це можна бачити із графіка залежності питомого електроопору від вмісту сурми в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($2,4 \leq x \leq 4,2$) (72-81 ат. % Sb) (рис. 3.19). Встановлено, що значення питомого електроопору в плівці складають близько $0,17 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ [115].

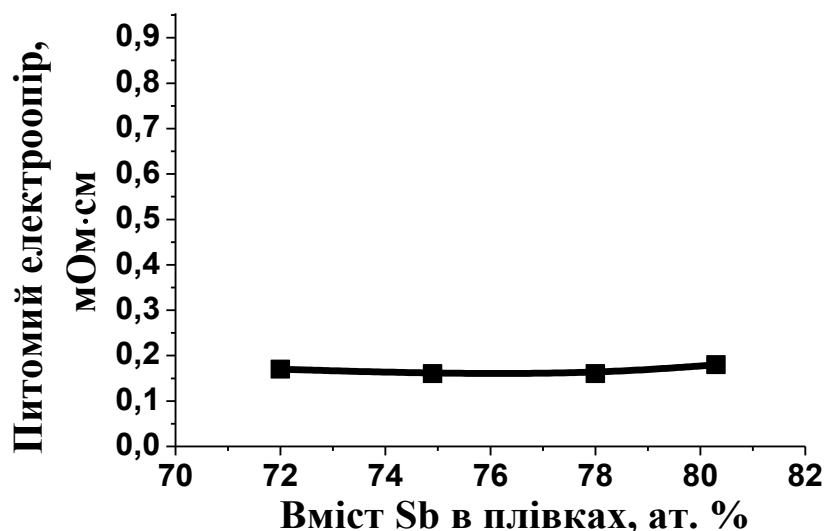


Рисунок 3.19 – Залежність питомого електроопору плівок CoSb_x(30 нм) ($2,5 \leq x \leq 4,1$) (72-80 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=20^{\circ}\text{C}$, від вмісту сурми

При підвищенні температури підкладки до 200°C значення питомого електроопору збільшуються в декілька разів ($\sim 2\text{-}15$ разів) (рис. 3.20). Електрофізичні властивості плівок Co-Sb, осаджених при $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$, залежать від фазового складу. Залежність електроопору осаджених плівок від вмісту Sb підпорядковується параболічному закону з максимумом 15 мОм·см при концентрації сурми ~ 75 ат.% Sb (рис. 3.20). Характер кривої свідчить про те, що антимонід CoSb₃ є більш високоомною фазою в порівнянні з двома іншими – CoSb₂ і Sb, які мають, відповідно, напівпровідниковий і металевий тип провідності [114].

Таким чином, дані резистометричного аналізу підтверджують рентгеноструктурні фазові дослідження. Вид даної кривої і відображає зміну фазового складу в плівках з різним вмістом сурми в досліджуваному концентраційному інтервалі (65-81 ат.% Sb).

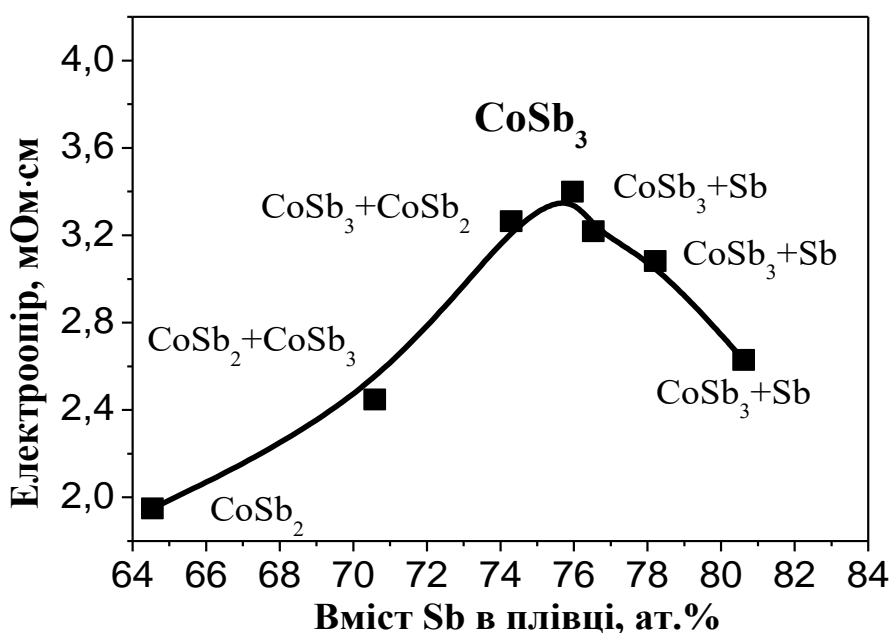


Рисунок 3.20 – Залежність питомого електроопору плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), осаджених при $T_p = 200^\circ\text{C}$, від вмісту сурми

3.6 Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що в порівнянні з діаграмою фазової рівноваги для масивного стану в нанорозмірних плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb), осаджених методом молекулярно-променевого осадження в умовах надвисокого вакууму ($\sim 7 \cdot 10^{-9}$ Па), змінюючи температуру підкладки, можемо сформувати як рентгеноаморфний стан, так і кристалічний.

2. Показано, що осадження на підкладки за кімнатної температури ($\sim 20^\circ\text{C}$) призводить до формування рентгеноаморфного стану з розширеною областю гомогенності фази CoSb_3 (75-80) ат.% Sb після кристалізації при подальшому нагріві.

3. Виявлено, що при збільшенні температури підкладки до 200°C утворюється кристалічний стан і закономірності формування фазового складу в плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) визначаються послідовністю, що є аналогічною діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb.

4. Визначено, що молекулярно-променеве співосадження двох елементів Co та Sb на підкладку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, нагріту до температури 200°C , дозволяє сформувати в нанорозмірному плівковому матеріалі Co-Sb товщиною 30 нм з вмістом сурми ~ 75 ат.% гомогенну кристалічну структуру складу скутерудиту CoSb_3 .

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА АТМОСФЕРИ ВІДПАЛУ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД І СТРУКТУРУ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) НА ПІДКЛАДКАХ $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$

В четвертому розділі проаналізовані основні результати досліджень формування фазового складу та кристалічної структури нанорозмірних плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) після відпалу у вакуумі та атмосфері азоту.

4.1 Вплив температури відпалу у вакуумі на фазоутворення в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,0$) (65-75 ат.% Sb)

Згідно рентгеноструктурного фазового аналізу в досліджуваних плівках Co-Sb, осаджених за кімнатної температури, спостерігається рентгеноаморфний стан. Про це свідчить відсутність на дифрактограмах дифракційних рефлексів. В якості прикладу на рисунку 4.1 представлена дифрактограма плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb). Відпал рентгеноаморфної плівки у вакуумі при температурі 300°C призводить до формування в ній кристалічної структури – фази CoSb_3 з кубічною кристалічною ґраткою типу скутерудиту. При підвищенні температури відпалу до 500°C і 700°C фазовий склад змінюється – додатково з'являються рефлекси фази CoSb_2 з моноклінною кристалічною ґраткою. Наявність цієї фази фіксується методом рентгеноструктурного фазового аналізу з фотографічною реєстрацією рентгенівських променів (рис. 4.1, б). Утворення гетерогенної системи – двофазного стану CoSb_2 і CoSb_3 пов'язано з процесом сублімації атомів Sb у плівці CoSb_3 (75 ат.% Sb), що відбувається за наступною схемою – $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$ [113].

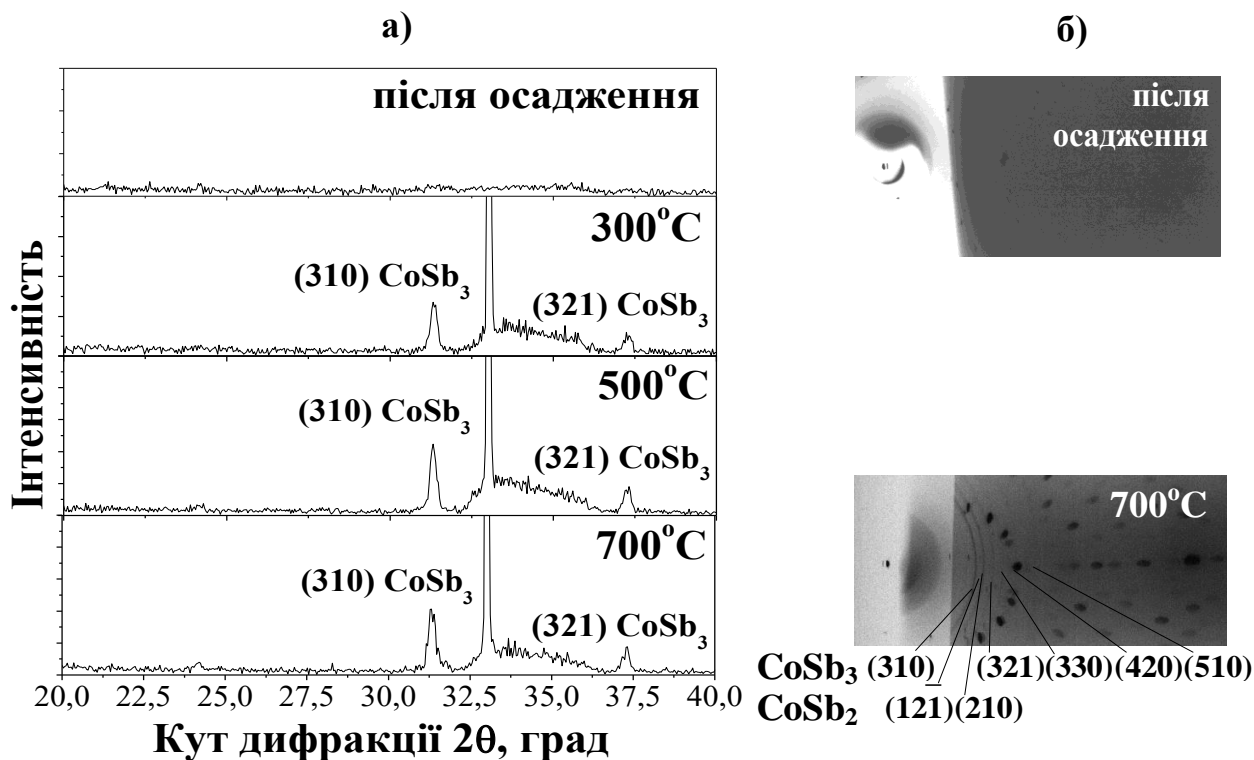


Рисунок 4.1 – Дифрактограми (а) і дебаєграми (б) плівки CoSb₃ (75 ат.% Sb) після осадження при T_п=20°C та після відпалів у вакуумі протягом 30 с (випромінювання: λ_{Kα} - Cu (а), λ_{Kαβ} - Co (б))

Досліджувані плівки CoSb_x(30 нм) (1,8≤x≤3) (65-75 ат.% Sb) після осадження на підкладку при температурі 200°C мали кристалічну структуру. Відпали у вакуумі при температурі 610°C протягом 30 с призводять до фазових змін. В кристалічній плівці з мінімальним вмістом сурми CoSb_{1,8} (65 ат.% Sb) однофазного складу CoSb₂ після відпалу формується двофазний: антимоніди CoSb₂ і CoSb (рис. 4.2, а). При цьому після відпалу інтенсивність рефлексу (210) фази CoSb₂ послаблюється в порівнянні з плівкою після осадження. Це пов'язано з процесом сублімації атомів Sb у плівці CoSb_{1,8} (65 ат.% Sb), що призводить до фазових перетворень за схемою – $CoSb_2 \xrightarrow{>500-600^\circ C (Sb \uparrow)} CoSb_2 + CoSb$.

Як вже зазначалось у розділі 3 плівки з більшим вмістом сурми Co-Sb (71 і 72 ат.% Sb) після осадження мають двофазний склад: CoSb₂ та CoSb₃

[117]. Після відпалу в цих плівках спостерігаємо також присутність двох фаз: CoSb_2 та CoSb_3 (рис. 4.2, б, в). Зміни відбуваються тільки в кількісному співвідношенні.

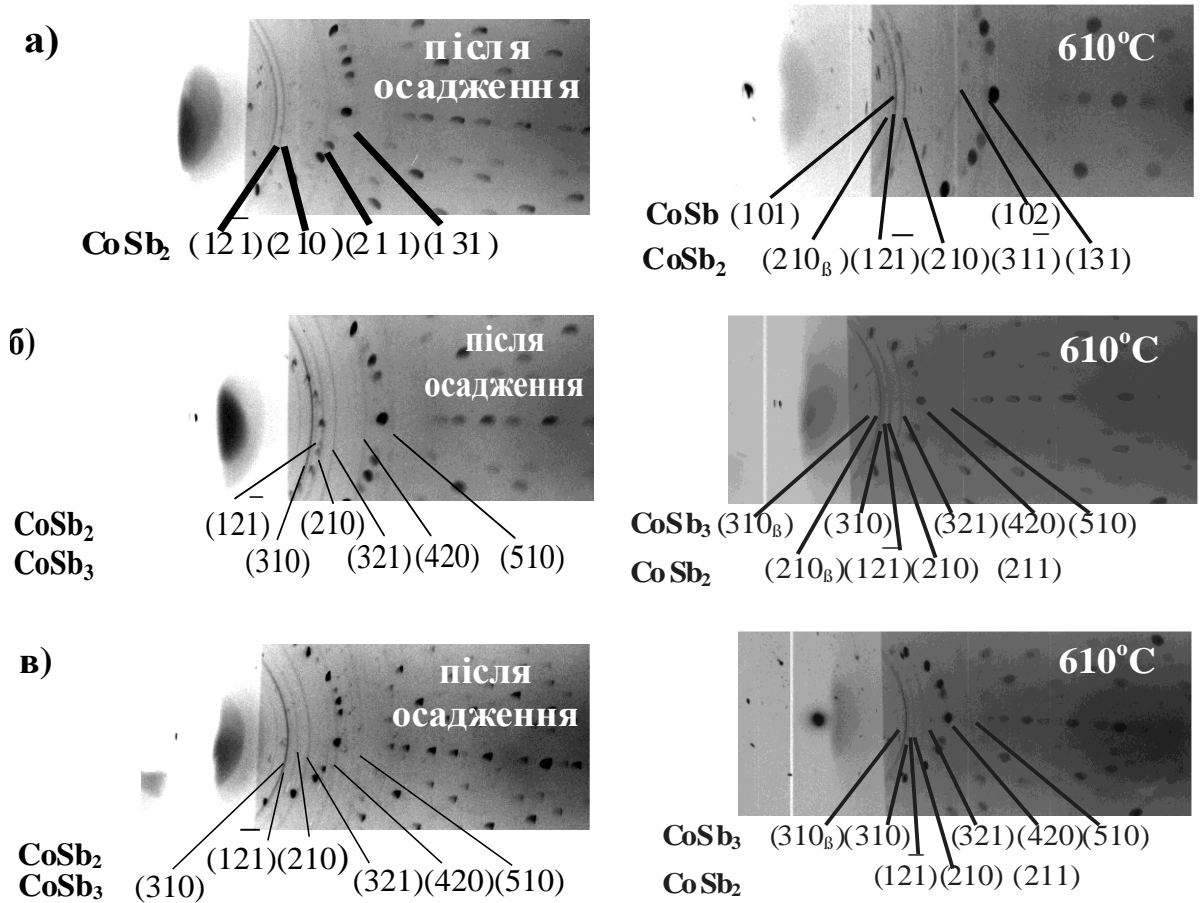


Рисунок 4.2 – Дебаєграми плівок після осадження при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ та після відпалу у вакуумі при 610°C : а) $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb), б) $\text{CoSb}_{2,4}$ (71 ат.% Sb), в) $\text{CoSb}_{2,5}$ (72 ат.% Sb) (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co)

Відпал кристалічної плівки складу скутерудиту CoSb_3 (75 ат.% Sb) вище 300°C призводить до зміни фазового складу, окрім фази CoSb_3 , з'являються рефлекси антимоніду CoSb_2 (рис. 4.3).

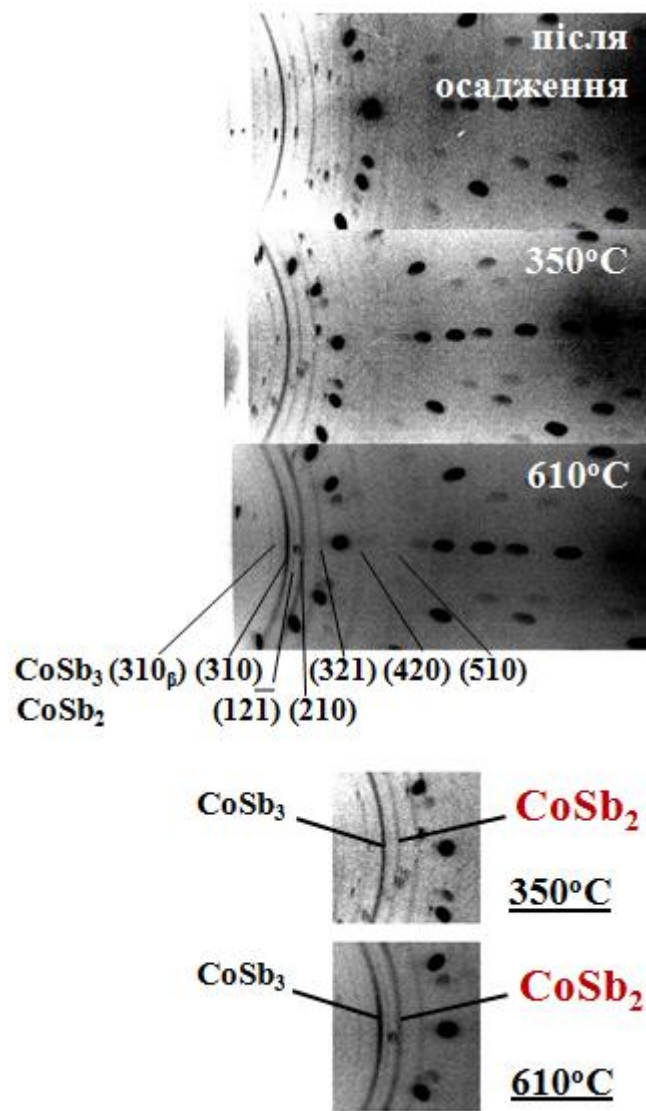


Рисунок 4.3 – Дебаєграми плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb) після осадження на підкладку при температурі 200°C та після відпалів у вакуумі при температурах 350°C і 610°C протягом 0,5 год (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co)

Таким чином, відпали у вакуумі кристалічних плівок CoSb_x (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 3$) (71-75 ат.% Sb), осаджених на підкладку при температурі 200°C , призводять до кількісної зміни їх фазового складу. Як видно із рисунку 4.4 після відпалу при температурі 610°C відношення $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ при відсутності текстури зростає в порівнянні з вихідним станом. Це свідчить про збільшення кількості антимоніду CoSb_2 при одночасному зменшенні скутерудиту CoSb_3 за рахунок сублімації атомів Sb із плівки [6].

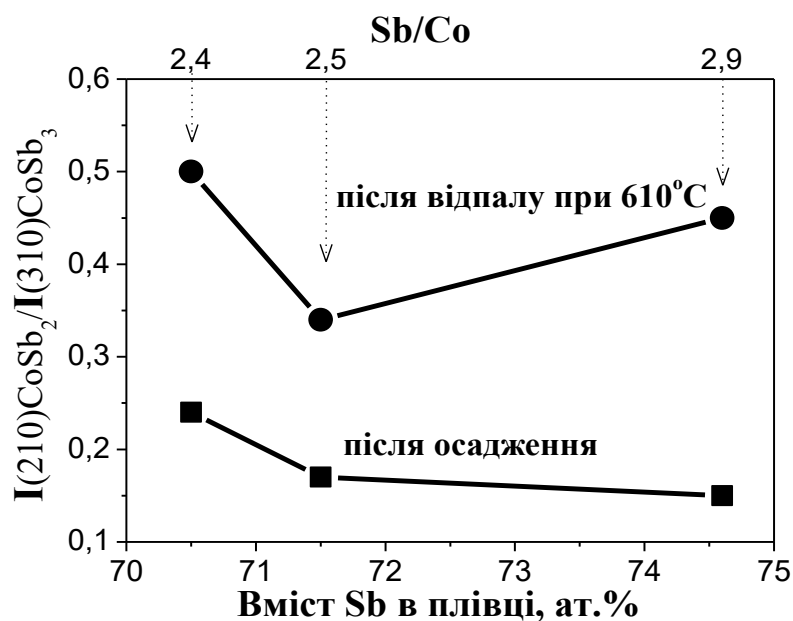


Рисунок 4.4 – Зміна відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів $ICoSb_2(210)/ICoSb_3(310)$ плівок $CoSb_x(30\text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3,0$) (65-75 ат.% Sb) після осадження та після відпалів у вакуумі при температурі 610°C протягом 30 с

Результати досліджень щодо визначення фазового складу представлені в узагальнюючій таблиці 4.1. Слід відмітити, що процеси сублімації атомів Sb у плівках Co-Sb мають місце у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі (65-75) ат.% Sb [116].

Таблиця 4.1. Фазовий склад нанорозмірних плівок $CoSb_x(30\text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 3$) (65-75 ат.% Sb) після осадження на підкладку при $T_p=200^\circ\text{C}$ та після наступного їх відпалу у вакуумі протягом 30 с.

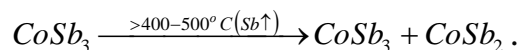
	Концентрація Sb в плівці, ат.%			
	65	71	72	75
	Фазовий склад після осадження			
	$CoSb_2$	$CoSb_3 + CoSb_2$	$CoSb_3 + CoSb_2$	$CoSb_3$
$T, ^\circ\text{C}$	Фазовий склад після відпалу			
610	$CoSb_2 + CoSb$	$CoSb_3 + CoSb_2$	$CoSb_3 + CoSb_2$	$CoSb_3 + CoSb_2$

Таким чином, при відпалах у вакуумі плівкового матеріалу Co-Sb з концентрацією Sb від 65 ат.% до 75 ат.% за температур вищих 300°C відбуваються фазові перетворення за наступними схемами:

$CoSb_3 \xrightarrow{>400-500^\circ C (Sb\uparrow)} CoSb_3 + CoSb_2$, $CoSb_2 \xrightarrow{>500-600^\circ C (Sb\uparrow)} CoSb_2 + CoSb$ за рахунок сублімації атомів Sb із фаз $CoSb_2$ та $CoSb_3$.

4.2 Вплив температури відпалу у вакуумі на формування фазового складу і структури в плівках з надлишком сурми $CoSb_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 < x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)

Плівки з надлишком сурми $CoSb_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 < x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb) після осадження на підкладку за кімнатної температури також знаходяться в рентгеноаморфному стані (рис. 4.5). Після низькотемпературних відпалів у плівках фіксується тільки скутерудит $CoSb_3$. Варто зазначити, що надлишок сурми не призводить до появи на дифракційній картині рефлексів від фази кристалічної Sb. В плівках Co-Sb в концентраційному інтервалі (75-81) ат.% Sb утворюється гомогенна структура скутерудиту $CoSb_3$. Тільки після високотемпературних відпалів на дебаєграмі, окрім фази $CoSb_3$, з'являються дифракційні рефлекси фази $CoSb_2$ (рис. 4.5, б). Це пов'язано з процесом сублімації Sb в плівках, що призводить до зміни фазового складу за схемою:



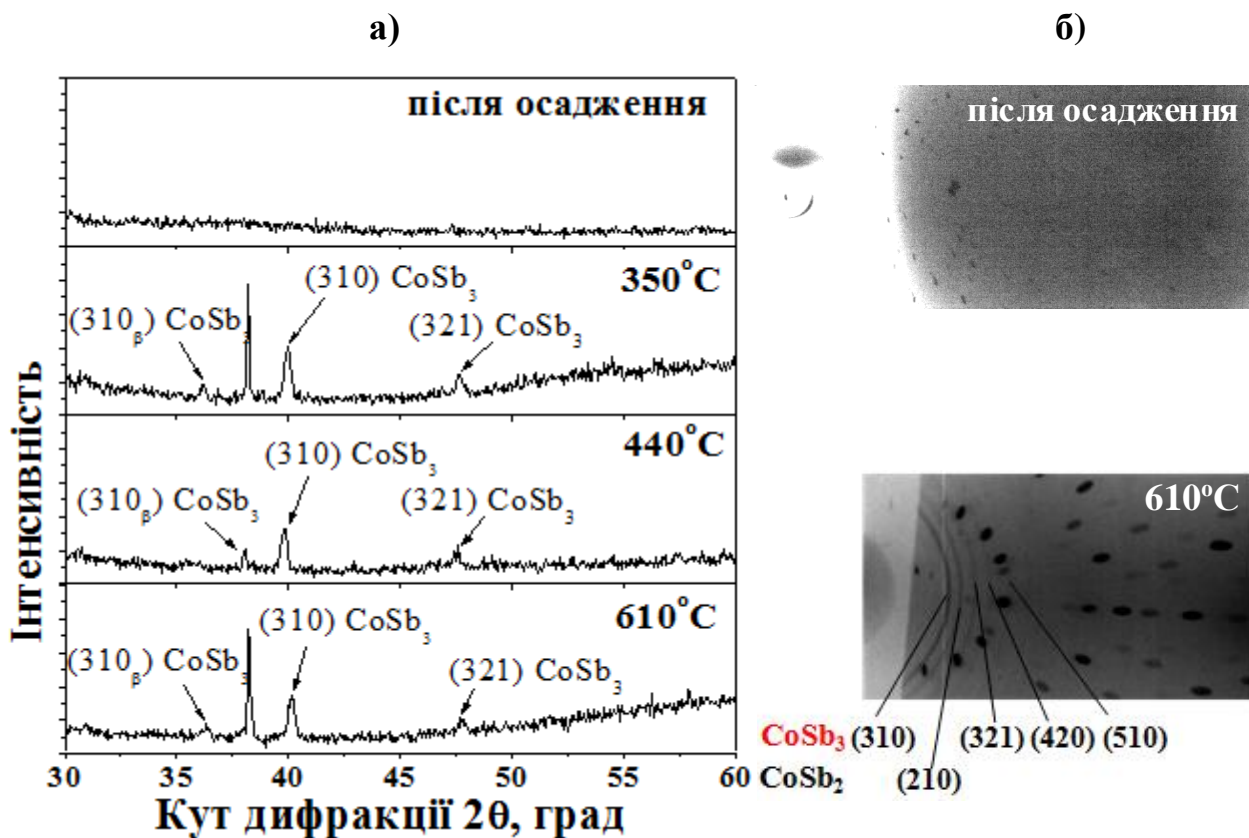


Рисунок 4.5 – Дифрактограми (а) і дебаєграми (б) плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ і після відпалів у вакуумі протягом 30 с (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Fe (а), $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co (б))

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу показали, що в плівці $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) з підвищенням температури відпалу відбувається зменшення параметра a кубічної кристалічної решітки фази CoSb_3 (рис. 4.6). Період a фази CoSb_3 змінюється від 9,047 Å після низькотемпературного відпалу при 260°C до 8,941 Å при 610°C. Отримані дані свідчать про те, що атоми Sb сублімують саме із кристалічної решітки скутерудиту CoSb_3 .

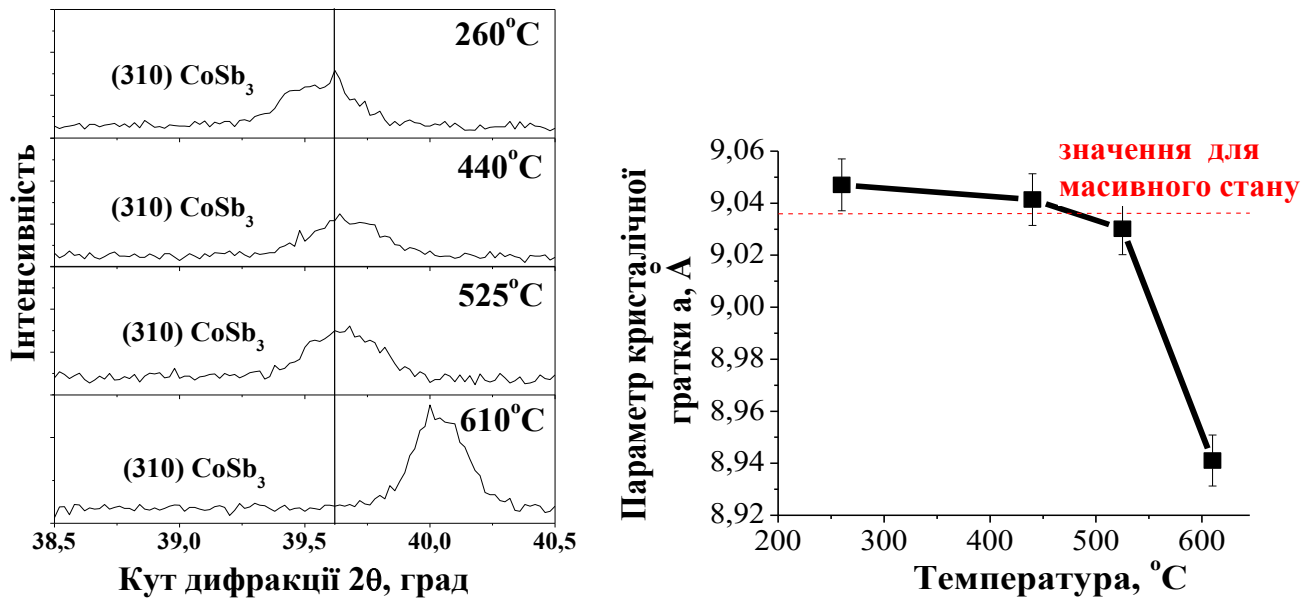


Рисунок 4.6 – Зміна параметра a кристалічної ґратки скутерудиту CoSb_3 після кристалізації рентгеноаморфної плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb)

Плівки з надлишком сурми CoSb_x (30 нм) ($3,1 < x \leq 4,2$) (76-81 ат.% Sb) після осадження на підкладку при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ мають двофазну кристалічну структуру: скутерудит CoSb_3 і кристалічна Sb (рис. 4.7). Відпали плівок до температури 500°C не призводить до зміни фазового складу. Відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ у плівках не змінюється і в ній зберігається двофазна кристалічна структура: скутерудит CoSb_3 і кристалічна сурма (рис. 4.8) [116]. В процесі відпалу при більш високій температурі починає сублимувати Sb і після відпалу при температурі 650°C рефлекси кристалічної сурми не спостерігаються – залишається тільки фаза CoSb_3 [111].

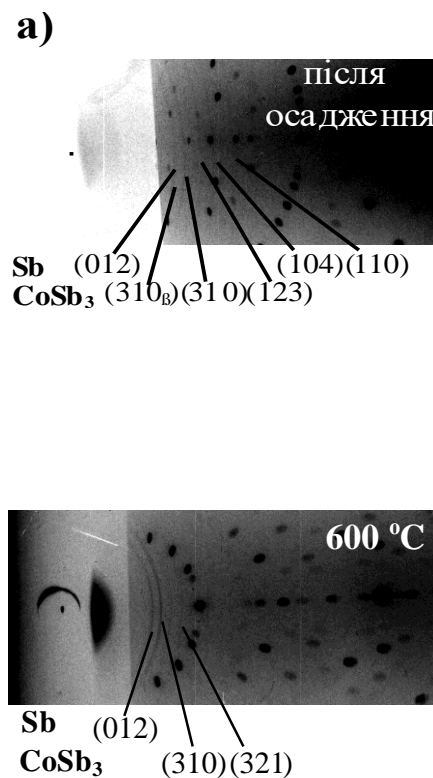
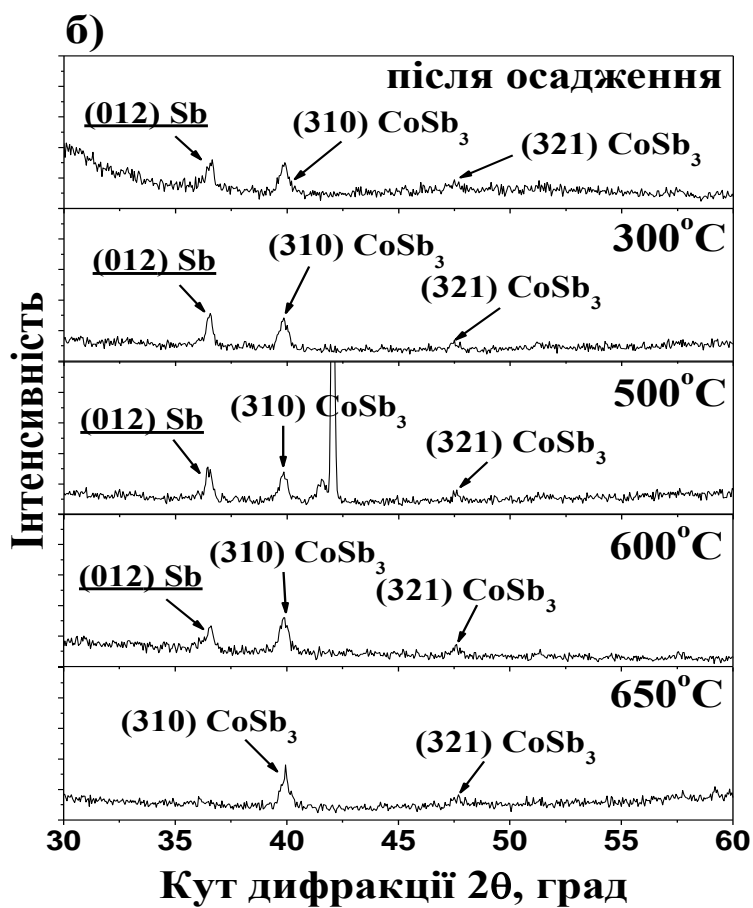


Рисунок 4.7 – Дифрактограми (а) і дебаєграми (б) плівки CoSb_{4,2} (81 ат.% Sb) після осадження при $T_p=200^\circ\text{C}$ та після відпалів у вакуумі протягом 30 с (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Fe (а), $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co (б))

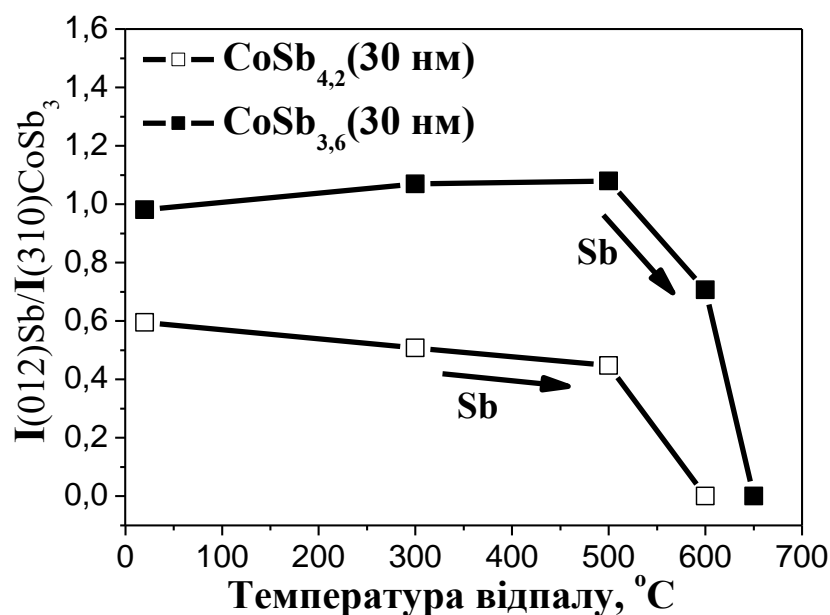


Рисунок 4.8 – Зміна відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів $I(012)Sb/I(310)CoSb_3$ плівок $CoSb_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та $CoSb_{4,2}$ (81 ат.% Sb) в залежності від температури відпалу у вакуумі протягом 30 с

За методикою Русакова А.А. за відношенням інтенсивностей дифракційних ліній (012) фази Sb та (310) фази $CoSb_3$ був проведений кількісний фазовий аналіз плівок з двофазним складом: $CoSb_3$ та Sb (рис. 4.9) [101]. Згідно розрахунків у плівці $CoSb_{3,6}$ (78 ат.% Sb) міститься ~12 % фази кристалічної Sb, а в плівці $CoSb_{4,2}$ (81 ат.% Sb) – приблизно 22 %. З рисунку 4.9 видно, що при відпалі вище температури 500°C починає відбуватися сублімація кристалічної сурми [111]. Відмітимо, що процес сублімації Sb характерний також при тривалих відпалах матеріалів Co-Sb у масивному стані [59].

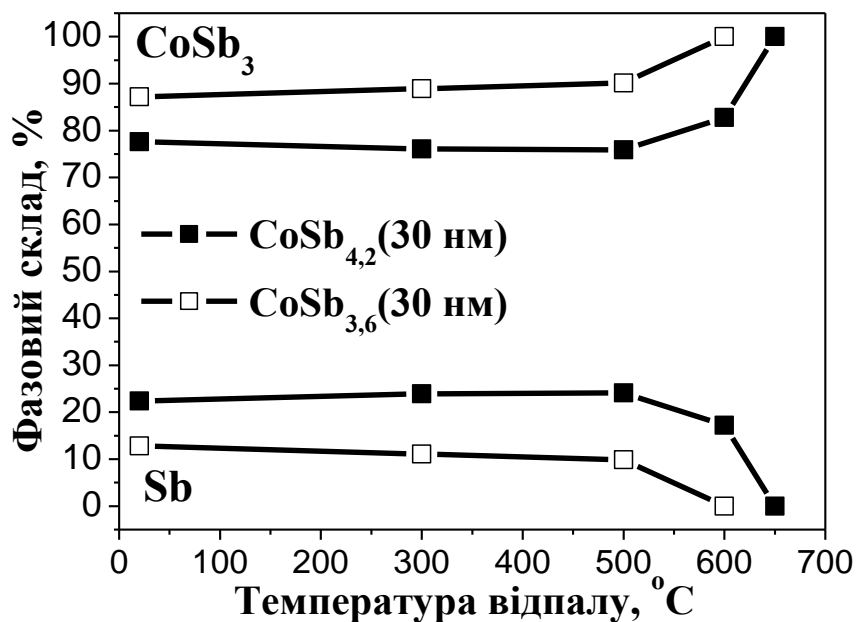


Рисунок 4.9 – Зміна фазового складу плівок $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) в залежності від температури відпалу протягом 30 с

В кристалічних плівках з підвищенням температури відпалу період a елементарної комірки скутерудиту також зменшується (рис. 4.10). Це свідчить про те, що при відпалі плівок, після того як надлишкова сурма сублімувала, відбувається розрив хімічних зв'язків у решітці скутерудиту CoSb_3 і частина звільнених атомів сурми звідти сублімує. Це призводить до формування антимоніду CoSb_2 з меншим вмістом сурми [116].

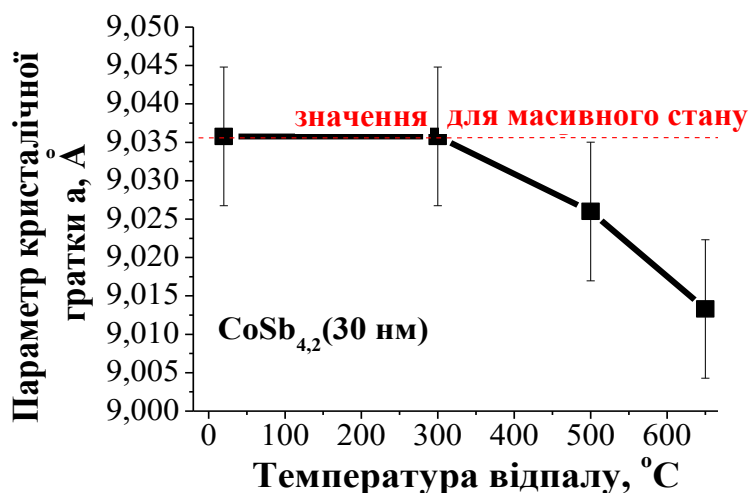


Рисунок 4.10 – Зміна параметра a кристалічної решітки скутерудиту CoSb_3 після відпалів в інтервалі температур (300-650)°C протягом 0,5 год

Таким чином, відпали у вакуумі плівок Co-Sb з концентрацією Sb від 75 ат.% до 81 ат.% за температур вищих 300°C призводить до перебігу фазових перетворень за наступними закономірностями:

$$\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ \text{C} (\text{Sb} \uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ \text{C} (\text{Sb} \uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$$

внаслідок сублімації атомів Sb як з рентгеноаморфного або кристалічного станів, так і з скутерудиту CoSb_3 .

4.3 Формування структури і фазового складу в плівках CoSb_x (30 нм) ($1,8 < x \leq 3,3$) (65-77 ат.% Sb) при відпалах в атмосфері азоту

Відпал досліджуваних плівок CoSb_x (30 нм) ($3 \leq x \leq 3,3$) (75-77 ат.% Sb), осаджених на підкладку при кімнатній температурі, в атмосфері азоту призводить до формування фазового складу аналогічно як при відпалах у вакуумі (рис. 14). Після відпалу при температурі 300°C формується антимонід CoSb_3 (рис. 14, б). Збільшення температури відпалу до 500°C не призводить до якісної зміни фазового складу в плівці. Структура плівки також залишається однофазною (рис. 14, в). Ідентифікація фаз на дифрактограмах показала, що формування гомогенної структури –

кристалічної фази CoSb_3 в плівках, осаджених на підкладку за кімнатної температури, відбувається в досліджуваному інтервалі концентрацій Sb від 75 ат.% до 77 ат.% при відпалах в атмосфері азоту за температур (300-500)°C [119].

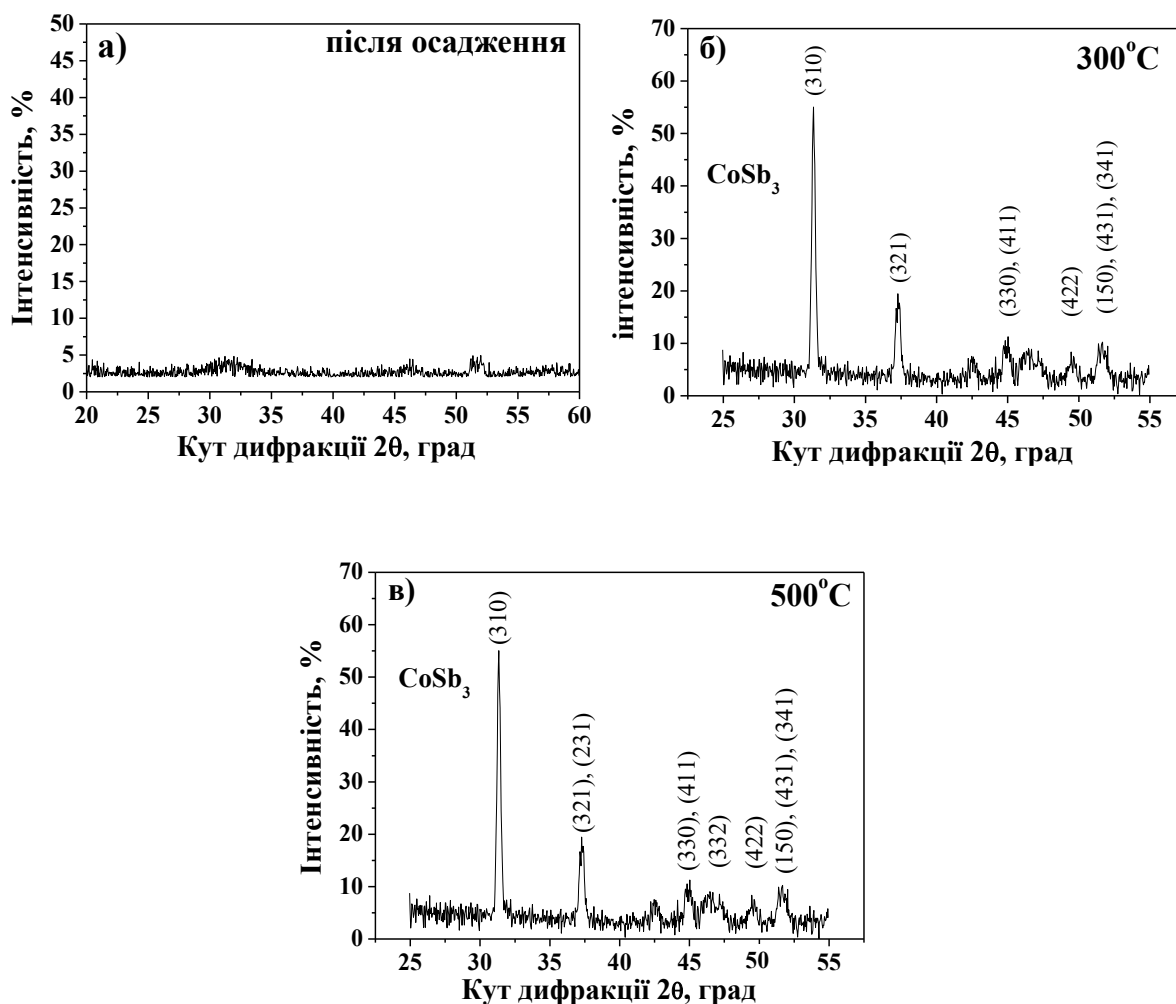


Рисунок 4.11 – Дифрактограми плівки $\text{CoSb}_{3,0}$ (75 ат.% Sb) на підкладках SiO_2 (100 нм)/Si(001) після осадження (а) та після відпалів в атмосфері азоту при температурах 300°C (б) і 500°C (в)

Кристалічні плівки CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 2,4$) (65-72 ат.% Sb), осаджені на підкладку при температурі 200°C, були відпалені в атмосфері азоту в температурному інтервалі (450-700)°C. Перебіг фазових перетворень з

підвищенням температури відпалу в атмосфері азоту визначається закономірностями, що є аналогічними як і при відпалах у вакуумі (рис. 4.12).

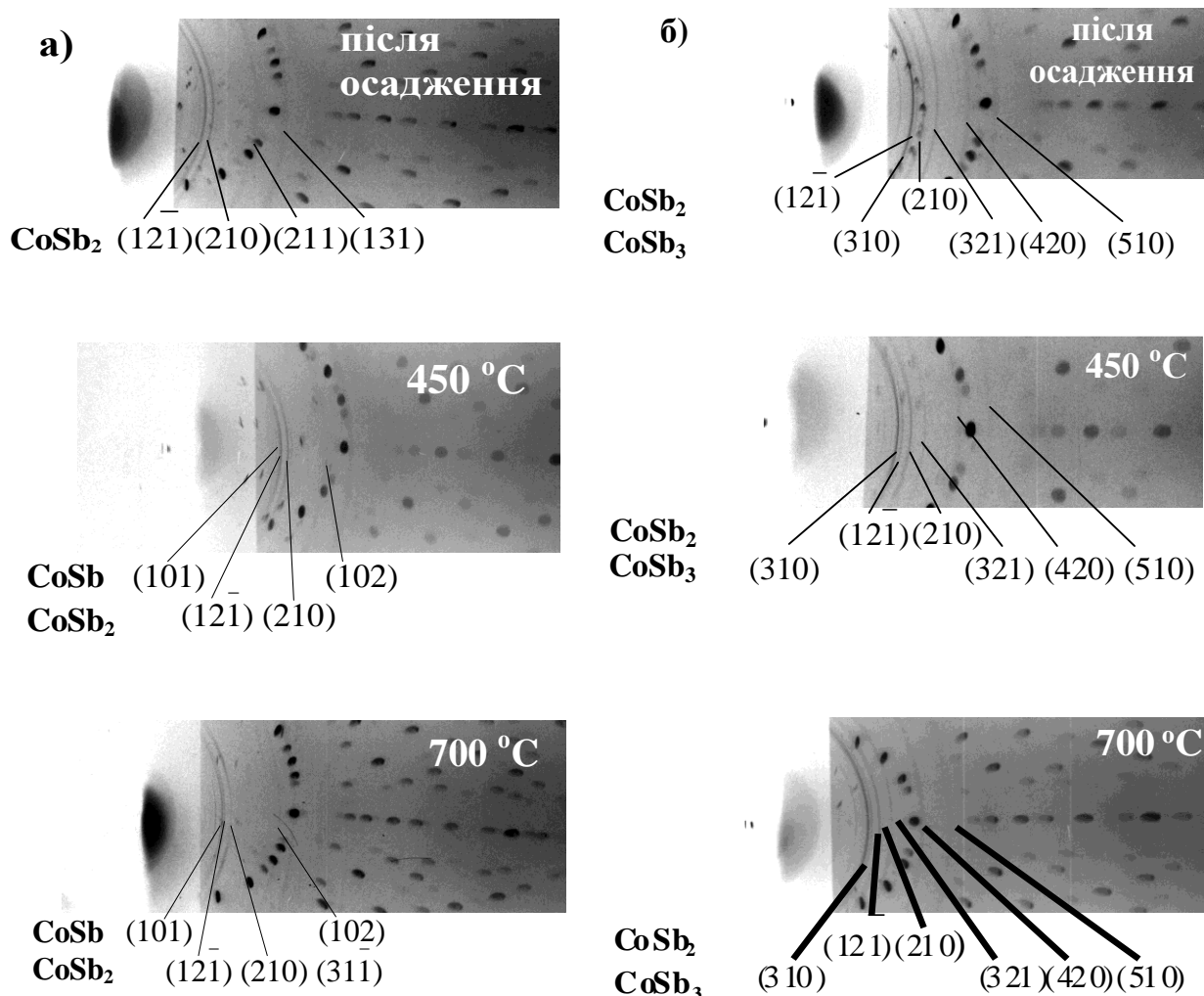


Рисунок 4.12 – Дебаєграми плівок після осадження та після відпалу в атмосфері азоту при температурах 450°C і 700°C: а) $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb); б) $\text{CoSb}_{2,4}$ (71 ат.% Sb)

Аналізуючи відношення інтенсивностей рефлексів відповідних фаз $I(210)\text{CoSb}_2/I(101)\text{CoSb}$ та $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$, встановлено, що зміни фазового складу починають відбуватися уже при 450°C (рис. 4.13).

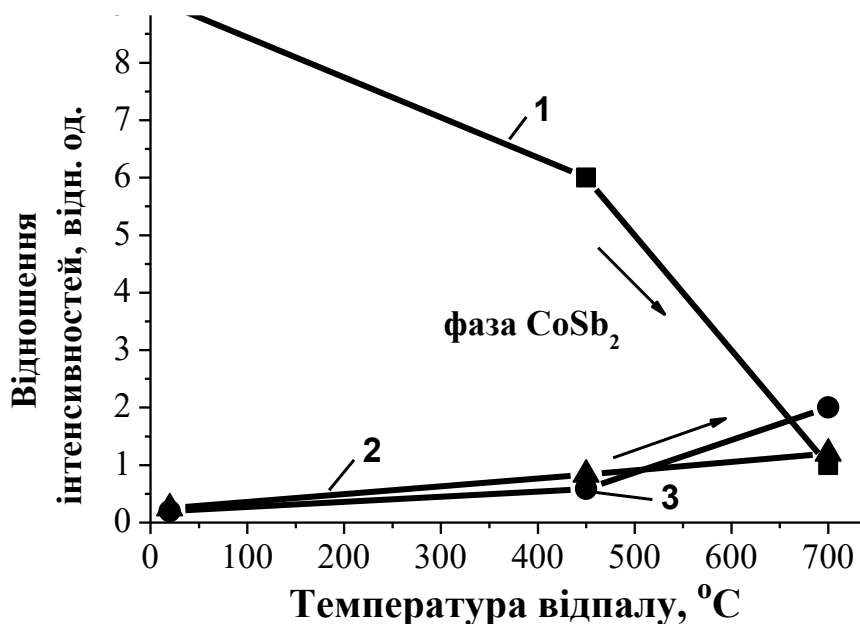


Рисунок 4.13 – Зміна відношення інтенсивностей дифракційних рефлексів з температурою відпалу в атмосфері азоту протягом 30 с:

1 – $I(210)CoSb_2/I(101)CoSb$ для $CoSb_{1,8}$ (65 ат.% Sb);

2 – $I(210)CoSb_2/I(310)CoSb_3$ для $CoSb_{2,4}$ (71 ат.% Sb);

3 – $I(210)CoSb_2/I(310)CoSb_3$ для $CoSb_{2,5}$ (72 ат.% Sb)

4.4 Зміна хімічного складу плівок $CoSb_x$ (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) при сублімації

За допомогою методу Резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) проведено аналіз зміни хімічного складу при відпалах рентгеноаморфної плівки $CoSb_{3,6}$ (78 ат.% Sb) (рис. 4.14, а). На спектрах Резерфордівського зворотного розсіювання після відпалів при температурі 610°C протягом 30 с зменшується інтенсивність енергетичної лінії сурми та її концентрація в плівці зменшується при сублімації на ~10 ат.% Sb (рис. 4.14, б).

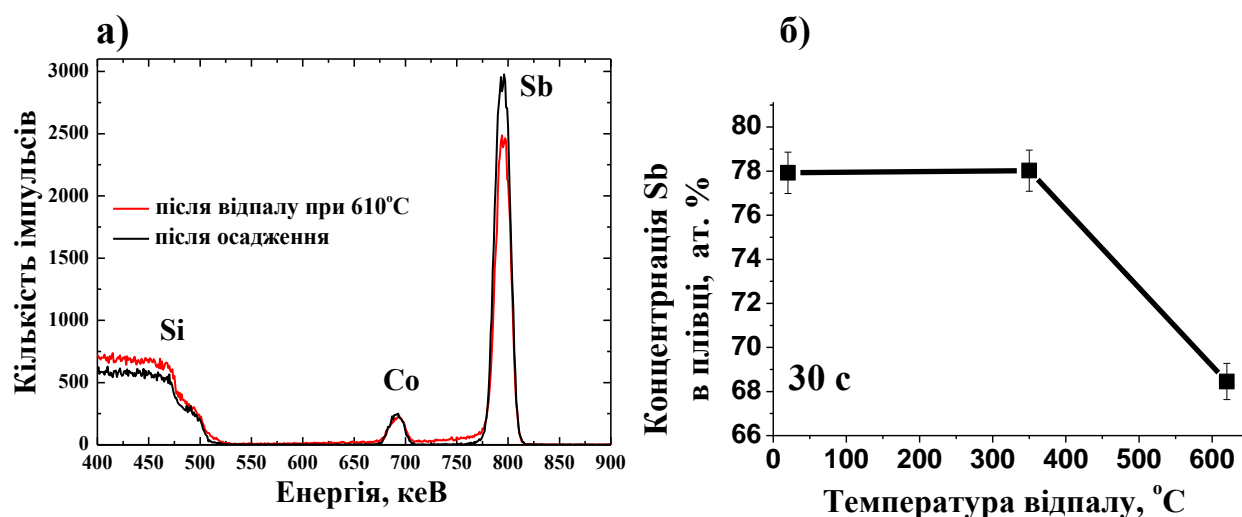


Рисунок 4.14 – РЗР-спектри плівки $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) після осадження при $T_{\text{п}}=20^{\circ}\text{C}$ та після відпалу у вакуумі (а) і зміна концентрації Sb з температурою відпалу (б)

При відпалах рентгеноаморфних плівок в атмосфері азоту зменшення концентрації сурми в плівках відбувається більш інтенсивно (рис. 4.15). Після відпалу плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3 \leq x \leq 3,3$) (75-77 ат.% Sb) в інтервалі температур (200-500) $^{\circ}\text{C}$ спостерігається зменшення вмісту Sb на ~5 ат.% за рахунок її сублімації [119].

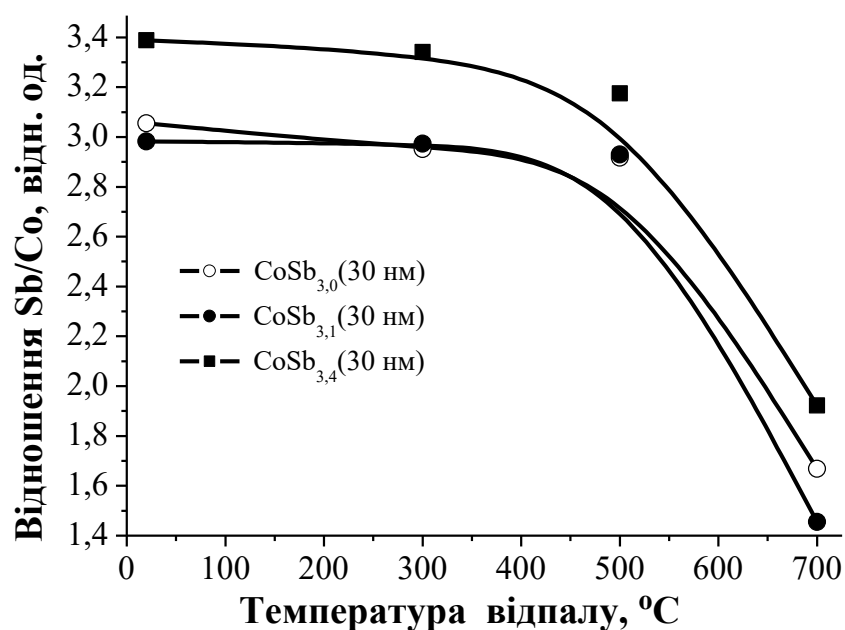


Рисунок 4.15 – Зміна вмісту сурми в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 3,3$) (75-77 ат.% Sb) з температурою відпалу в атмосфері азоту

При відпалі кристалічних плівок спостерігається менш інтенсивний процес сублімації, аніж у рентгеноаморфних плівках (рис. 4.16). У плівках з кристалічною структурою необхідні більші значення енергій для розриву вже наявних хімічних зв'язків, які в рентгеноаморфних плівках ще недостатньо сформовані [113].

Одержані концентраційні розподіли компонентів зразка $\text{CoSb}_{4,1}$ (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$ після осадження та після відпалів за різних температур наведені на рисунку 4.16.

Проведений пошаровий хімічний аналіз розподілу елементів по товщині плівки Co-Sb методом маспектропії вторинних нейтралей показує, що в осадженій плівці взаємодифузія атомів плівки та підкладки не відбувається (рис. 4.16, а). Силіциди не утворюються. З підвищенням температури відпалу до 610°C на кривих концентраційного розподілу елементів спостерігається зниження інтенсивності сигналу від сурми із-за зменшення її концентрації в плівці (рис. 4.16, в).

Під час досліджень поява сигналу від кремнію обумовлюється наявністю пор, глибина яких сягає аж до підкладки – вони «проходять» через всю товщину плівки [113]. Особливістю методики МСВН є поступове розпорошення матеріалу, а тому кремній підкладки одночасно з елементами поверхні плівки починають давати сигнал під час проведення хімічного аналізу.

Дослідження морфології поверхні плівок різного хімічного складу після високотемпературних відпалів підтвердило присутність значної кількості пор, що і пояснює збільшення концентрації кремнію (рис. 4.20, рис. 4.25).

Таким чином, метод МСВН підтверджується зменшення вмісту сурми в плівках після відпалу як у вакуумі, так і в атмосфері азоту [113].

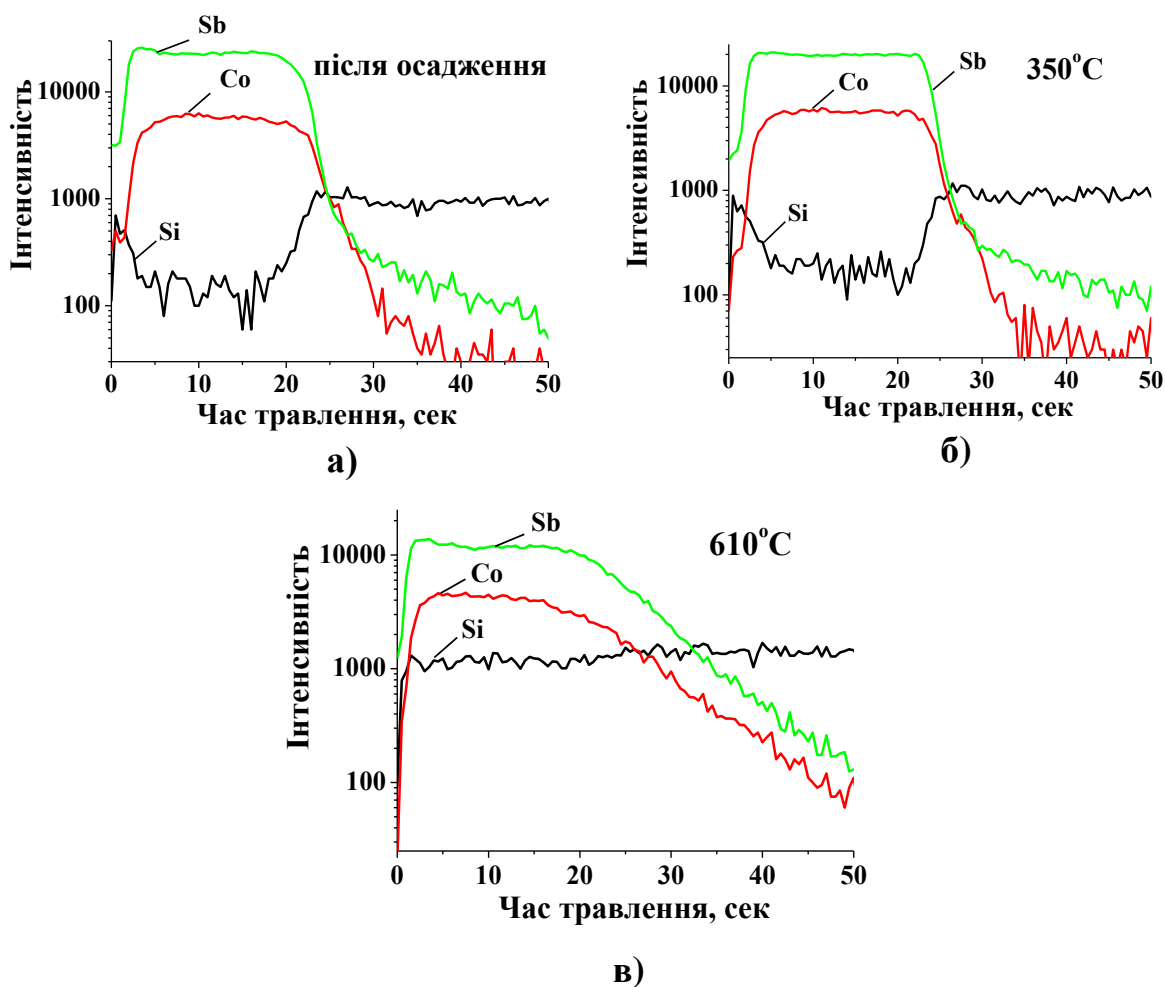


Рисунок 4.16 – Пошарові розподіли елементів за методом МСВН зразка $\text{CoSb}_{4,1}(30 \text{ нм})/\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ після осадження та після відпалу у вакуумі при 350°C і 610°C

4.5 Зміна морфології поверхні плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65-81 ат.% Sb) при відпалах у вакуумі та атмосфері азоту

Зміна фазового складу за рахунок процесу сублимації сурми відображається на морфології поверхні плівок. Як видно з рисунку 4.17 при підвищенні температури відпалу у вакуумі до 610-700°C в плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb), осадженої при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$, кількість областей світлого кольору зростає. Згідно методики отримання РЕМ-зображень фаза, яка має більшу густину, виглядає яскравіше. Скутерудит CoSb_3 має більшу густину 7,62 г/см³, а антимонід CoSb_2 – 8,24 г/см³. Таким чином, визначено, що світлі

області являються зернами фази CoSb_2 . Причому, зростання їх кількості також підтверджує наявність процесу сублімації сурми із плівки. Слід зазначити, що структура поверхні плівки після відпалів однакова та однорідна.

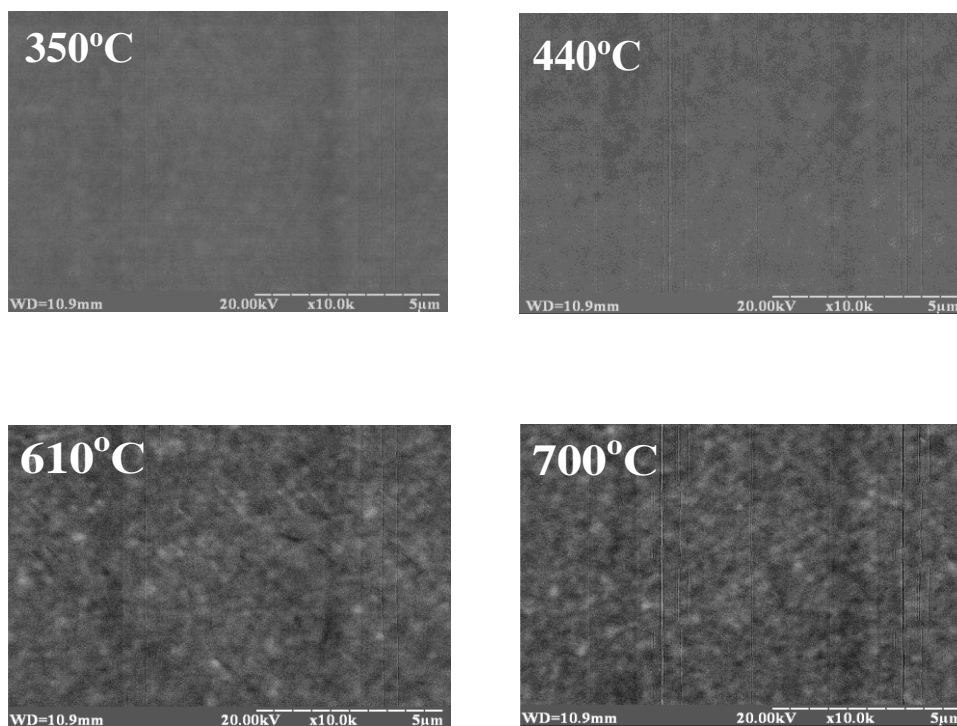


Рисунок 4.17 – РЕМ-зображення поверхні плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb), осадженої при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$, після відпалів у вакуумі протягом 30 с

Дослідження морфології поверхні за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що рентгеноаморфні плівки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) після осадження мають гладку поверхню (рис. 4.18). Після низькотемпературних відпалів при 350°C морфологія поверхні не змінюється. При підвищенні температури до 610°C поверхня плівок стає пористою, з'являються тріщини. Розмір пор складає порядку 20-40 нм, а глибина – 3-5 нм. Додаткова обробка АСМ-знімків за допомогою програмного забезпечення Gwiddion показала, що після відпалу відбувається

незначне підвищення шорсткості поверхні плівки до кількох нанометрів, що є наслідком структурних змін за рахунок сублімації атомів сурми (рис. 4.19).

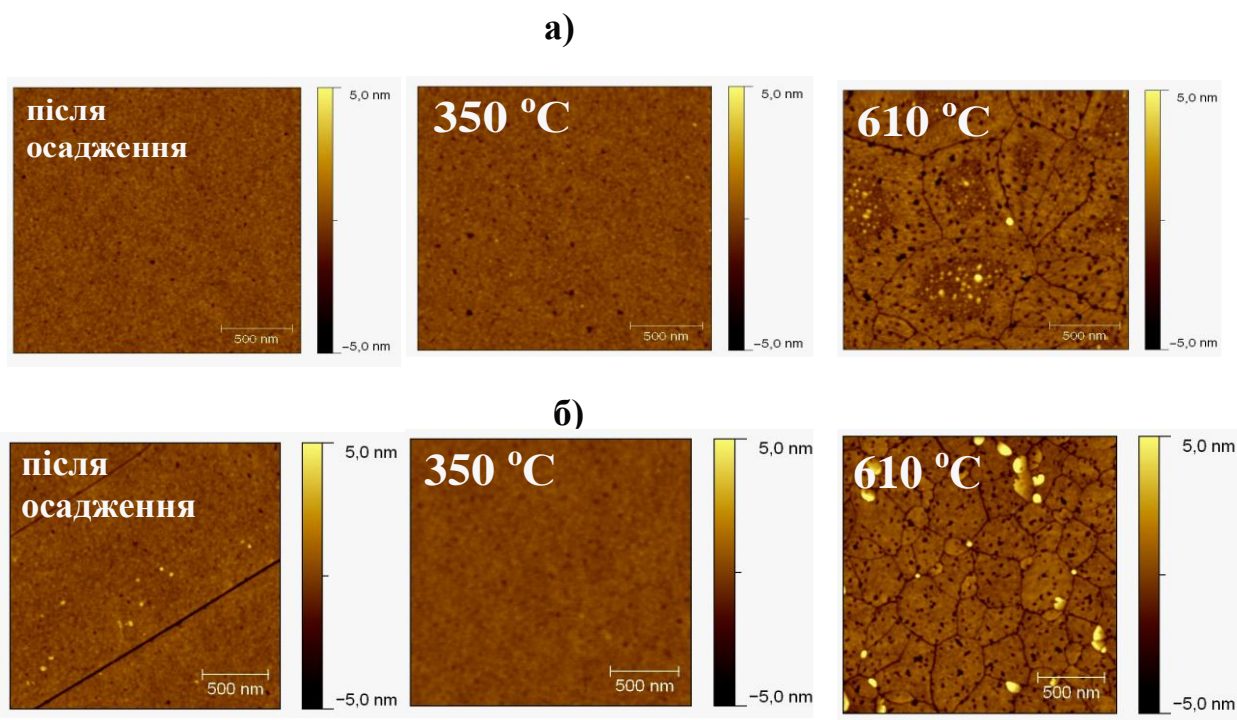


Рисунок 4.18 – АСМ-зображення поверхні плівок $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) (а) і $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) (б) після осадження при $T_{\text{п}}=20^\circ\text{C}$ та після відпалів у вакуумі протягом 30 с

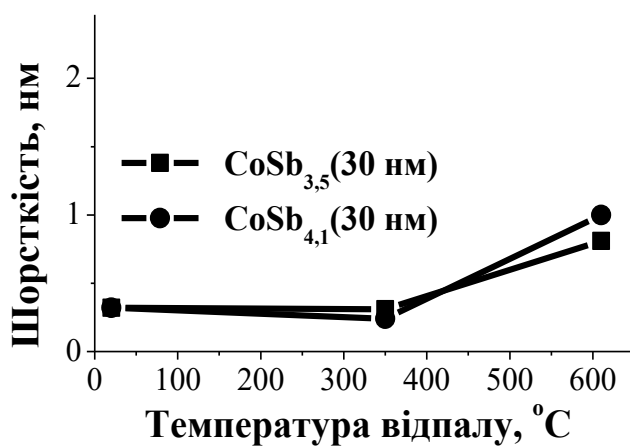


Рисунок 4.19 – Шорсткість поверхні плівок $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) після відпалу у вакуумі протягом 30 с

Вивчення впливу відпалу рентгеноаморфних плівок Co-Sb в атмосфері азоту на морфологію поверхні показали результати, що є аналогічними як і при відпалі у вакуумі (рис. 4.20).

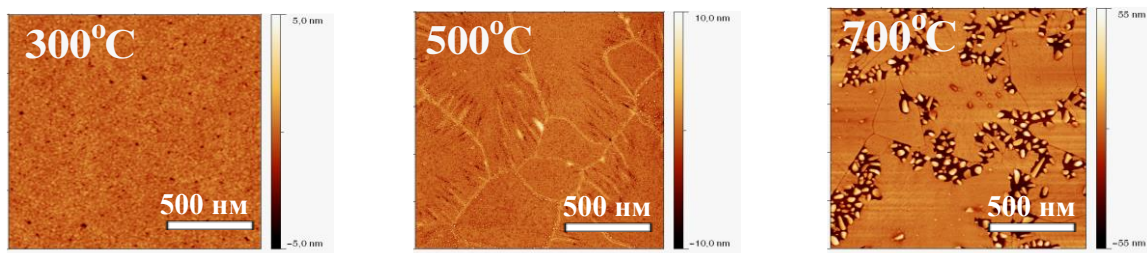


Рисунок 4.20 – АСМ-зображення поверхні плівки $\text{CoSb}_{3,1}$ (76 ат.% Sb) після відпалів у вакуумі в інтервалі температур (300-700)°C

Результати досліджень рентгеноструктурного фазового аналізу та методу атомно-силової мікроскопії дають змогу констатувати, що при відпалах у вакуумі кристалічних плівок надлишкова сурма спочатку дифундує до границь зерен, а потім звідти сублімує (рис. 4.21). Аналогічні закономірності спостерігали і автори робіт [112, 113].

Слід відмітити, що наслідком протікання процесу сублімації в плівці є підвищення дефектності структури. Встановлено, що вплив фазових перетворень на структуру плівок відображається в зменшенні розміру зерен з підвищенням температури відпалу за рахунок сублімації Sb (рис. 4.21). При цьому підвищується дефектність структури: збільшується протяжність міжзеренних границь, з'являються нанорозмірні пори (рис. 4.18, рис. 4.21). Визначено, що розмір зерен у плівці складу скутерудиту CoSb_3 після відпалів має менші значення в порівнянні з плівками з двофазним складом (рис. 4.21). Наявність сукупності таких факторів сприяє підвищенню коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT за рахунок зменшення коефіцієнта теплопровідності.

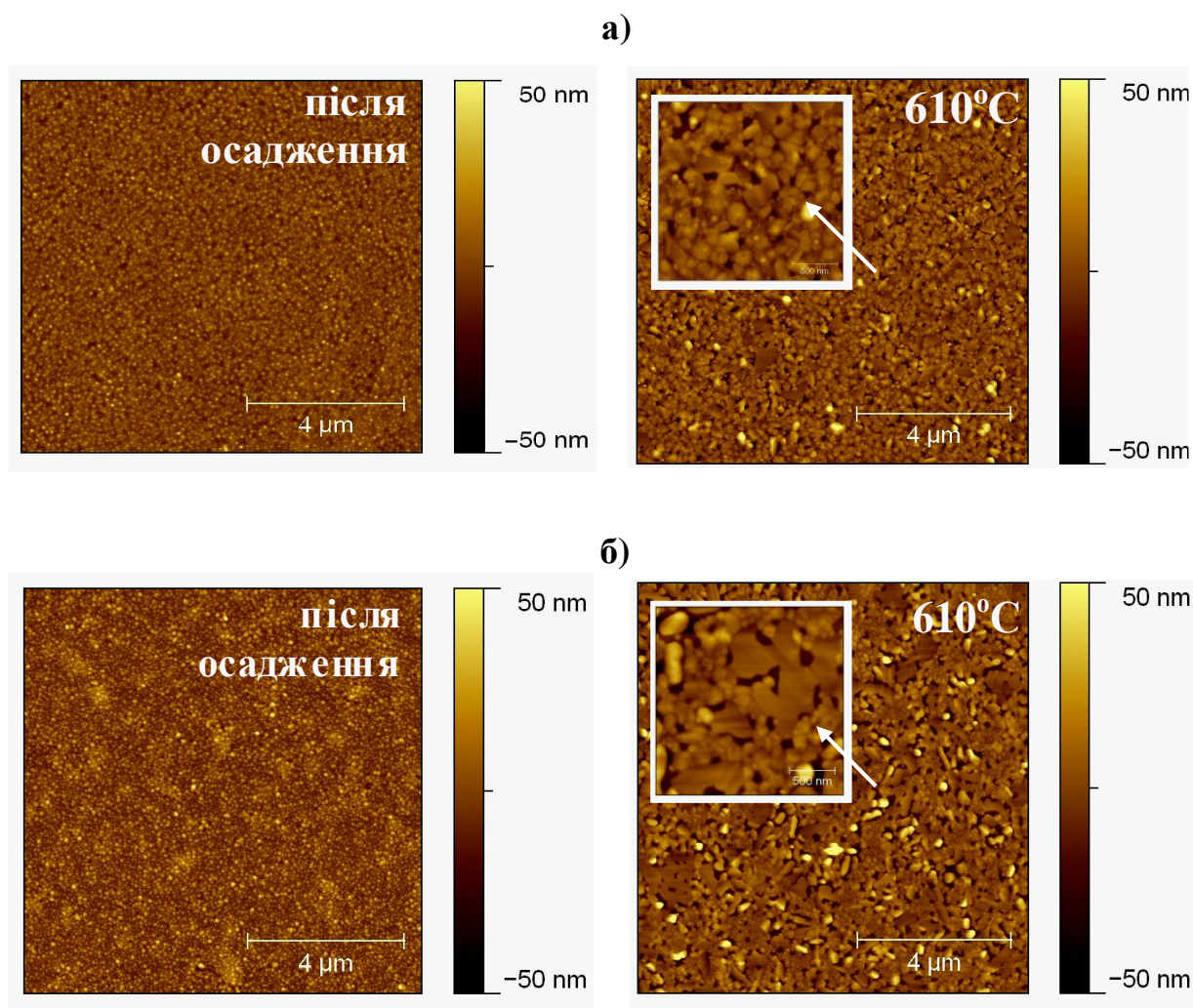


Рисунок 4.21 – АСМ-зображення поверхні плівок $\text{CoSb}_{3,1}$ (75 ат.% Sb) (а) і $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) (б) після осадження при $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$ та після відпалу у вакуумі протягом 0,5 год

Шорсткість кристалічних плівок як після осадження, так і після відпалів, має значення дещо більші – на рівні $\pm (4-6)$ нм (рис. 4.22) у порівнянні з відпаленими рентгеноаморфними плівками (рис. 4.19).

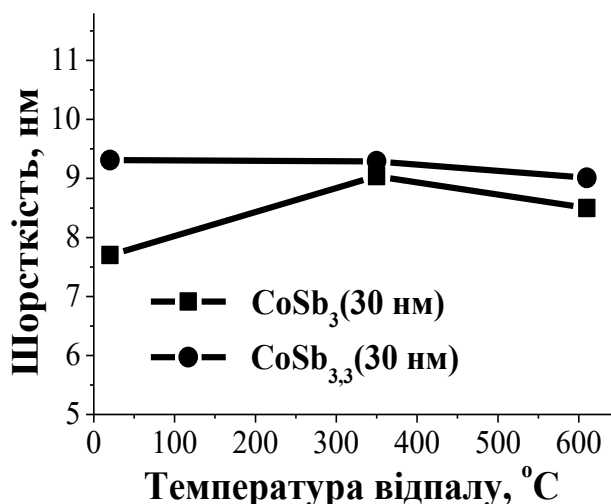


Рисунок 4.22 – Шорсткість поверхні плівок CoSb_3 (75 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{3.3}$ (77 ат.% Sb) після відпалу у вакуумі протягом 30 с

Процес сублімації Sb відбувається також при відпалів в атмосфері азоту. На рисунку 4.23 представлена морфологія поверхні плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 2,5$) (65-72 ат.% Sb) за результатами досліджень растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Знімки отримані в режимі відбитих електронів і несуть інформацію про елементний склад – мають фазовий контраст. Металографічним методом «сітки» визначали кількісний фазовий склад плівок.

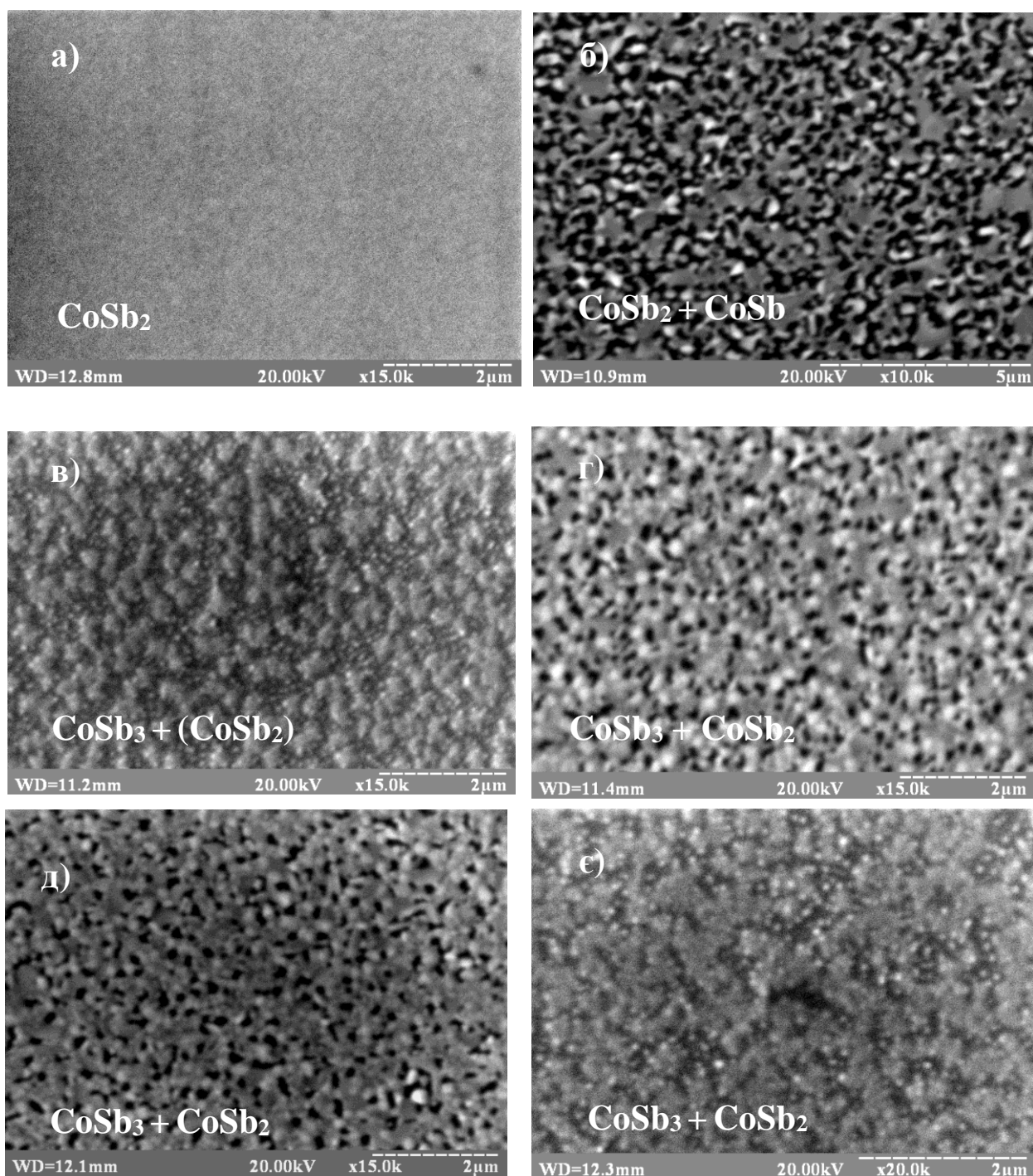


Рисунок 4.23 – РЕМ-зображення поверхні плівок Co-Sb, отриманих при $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$, після осадження (а, в, д) та після відпалу в атмосфері азоті при 600°C (б, г, е). Концентрація Sb в плівках: а) $\text{CoSb}_{1,8}$ (65 ат.% Sb), в) $\text{CoSb}_{2,4}$ (71 ат.% Sb), д) $\text{CoSb}_{2,5}$ (72 ат.% Sb)

На рисунку 4.24 представлені результати кількісного металографічного аналізу РЕМ-зображень плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 2,5$) після осадження та

після відпалу в атмосфері азоту при 600°C. Відпал призводить до кількісних змін фазового складу. В плівці з вмістом 65 ат.% Sb після відпалу при температурі 600°C з'являється близько 30% фази CoSb, а в плівках з вмістом 71 і 72 ат.% Sb збільшується кількість фази CoSb₂ і зменшується кількість скутерудиту CoSb₃. Це пояснюється частковою сублімацією Sb із кристалічних решіток антимонідів CoSb₂ і CoSb₃ при відпалах внаслідок перебігу фазових перетворень: $\text{CoSb}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Sb}\uparrow = \text{CoSb}_2 + \text{CoSb}$;
 $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{Sb}\uparrow = \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$ [117].

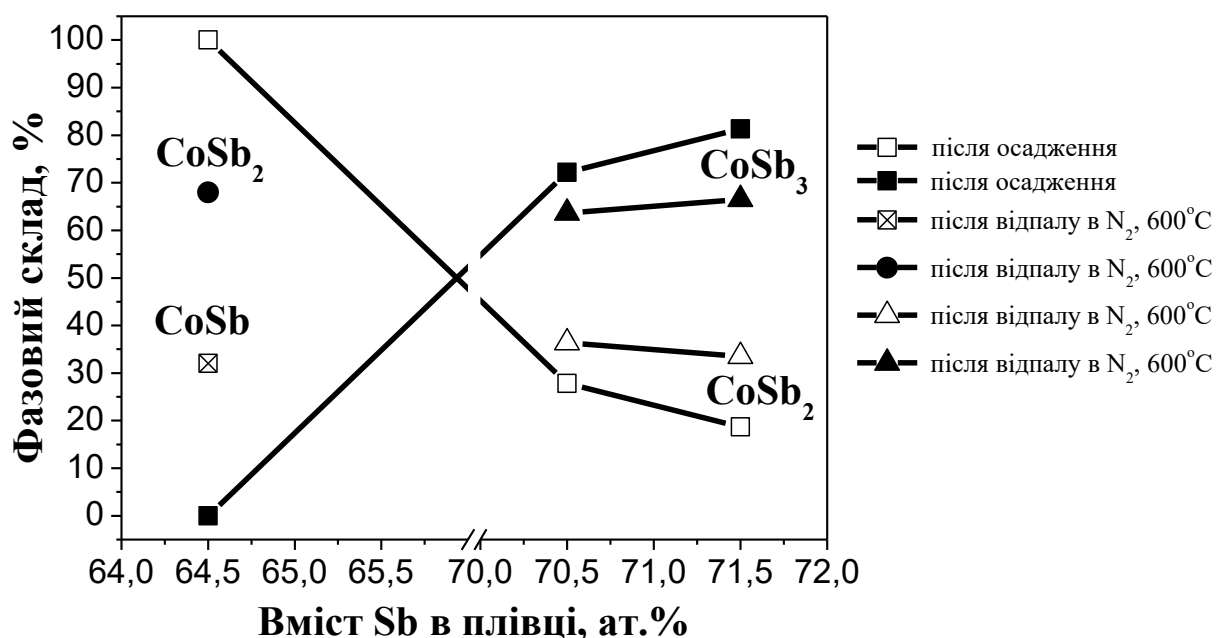


Рисунок 4.24 – Зміна фазового складу в плівках CoSb_x(30 нм) (1,8≤x≤2,5) (65-72 ат.% Sb) після осадження та після відпалу в атмосфері азоту при температурі 600°C протягом 30 с

Встановлено, що утворення пор у плівках залежить від хімічного складу і температури відпалу. Так, наприклад, у плівці CoSb_{2,4} (71 ат.% Sb) спостерігається поява пор після відпалу при 550°C (рис. 4.25, б). Вони рівномірно розподілені по поверхні і мають розмір 70-80 нм. При підвищенні температури відпалу до 600-650°C за рахунок зростання

інтенсивності сублімації Sb пори збільшуються в розмірі до 350 нм (рис. 4.25, в, г).

Методом кількісного металографічного аналізу із застосуванням програмного забезпечення Image-Pro Plus v.7.0 встановлено, що площа, яку займають пори на поверхні плівки, зростає від 6 до 15 %.

Збільшення концентрації сурми призводить до того, що в плівці $\text{CoSb}_{2,5}$ (72 ат.% Sb) після осадження спостерігається наявність пор, рівномірно розподілених по поверхні (рис. 4.23, д). Розмір пор складає 100-120 нм [117].

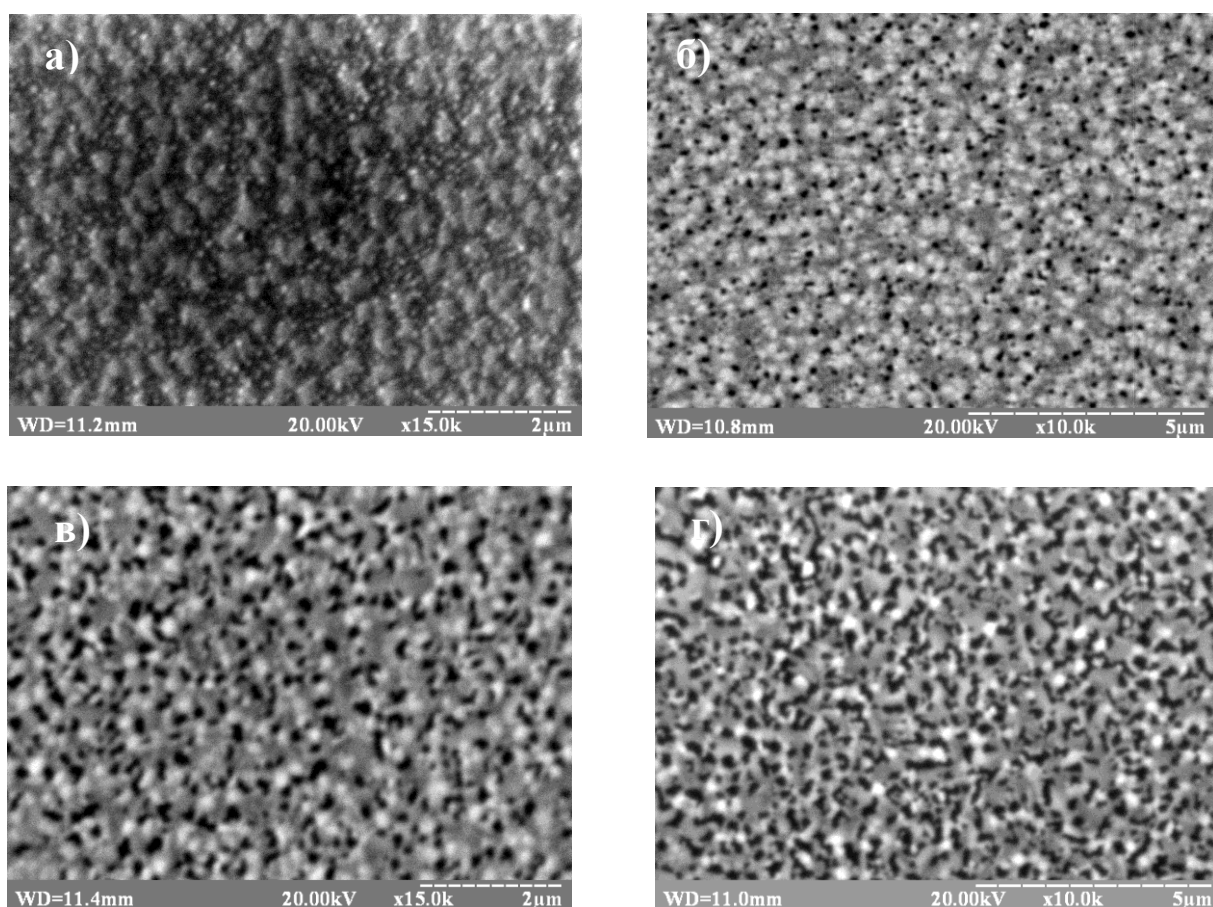


Рисунок 4.25 – РЕМ-зображення поверхні плівки $\text{CoSb}_{2,4}$ (71 ат.% Sb) після осадження (а) та після відпалів при: 550°C (б), 600°C (в), 650°C (г)

4.6 Висновки до розділу 4

1. При відпалах плівок Co-Sb з вмістом сурми до 75 ат.%, як у вакуумі так і в атмосфері азоту, відбувається сублімація сурми із кристалічних фаз CoSb_2 та CoSb_3 , що відображається в зміні фазового складу за наступними схемами: $\text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ \text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$, $\text{CoSb}_2 \xrightarrow{>500-600^\circ \text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_2 + \text{CoSb}$.

2. При відпалах плівок Co-Sb з вмістом сурми більше 75 ат.%, як у вакуумі так і в атмосфері азоту, відбувається сублімація як надлишкової сурми у кристалічному або аморфному стані, так і із кристалічних фаз CoSb_2 та CoSb_3 , що відображається в зміні фазового складу за наступною послідовністю: $\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ \text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ \text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2$.

3. Встановлено, що утворення пор у плівках Co-Sb залежить від хімічного складу і температури відпалу.

РОЗДІЛ 5

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ, МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)

5.1 Зміна фазового складу в плівках $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb) при відпалах у вакуумі в інтервалі $(300-500)^\circ\text{C}$ з витримкою 0,5-5 год

Методом рентгеноструктурного фазового аналізу було досліджено фазовий склад плівок Co-Sb при довготривалих відпалах у вакуумі з метою оцінки їх термічної стабільності [113]. Згідно експериментальних даних відпал плівок $\text{CoSb}_{3,0}$ (75 ат.% Sb) складу скутерудиту CoSb_3 у вакуумі вище 300°C протягом 0,5 год призводить до зміни фазового складу – з'являються рефлекси CoSb_2 і зростає відношення інтенсивностей рефлексів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ (рис. 5.1, рис. 5.2) при відсутності текстури. Це свідчить про збільшення кількості CoSb_2 при одночасному зменшенні CoSb_3 і пов'язано з процесом сублімації атомів сурми з кристалічної решітки скутерудиту CoSb_3 .

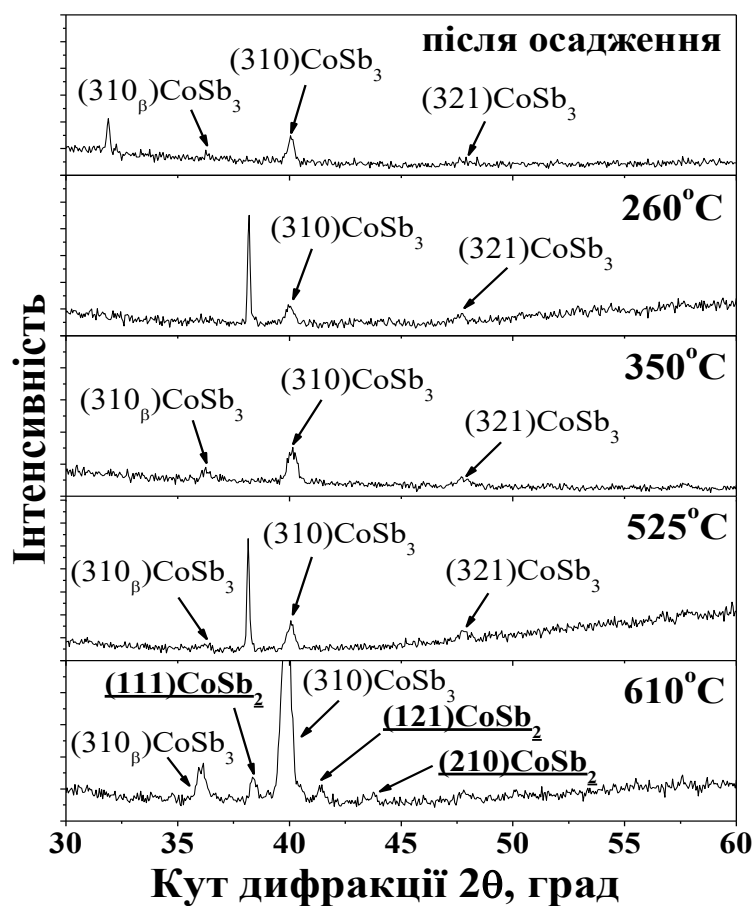


Рисунок 5.1 – Дифрактограма плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb) після осадження на підкладку SiO_2 (100 нм)/ Si (001) при температурі 200°C та після відпалів у вакуумі в інтервалі температур $(260\text{--}610)^\circ\text{C}$ протягом 0,5 год (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Fe)

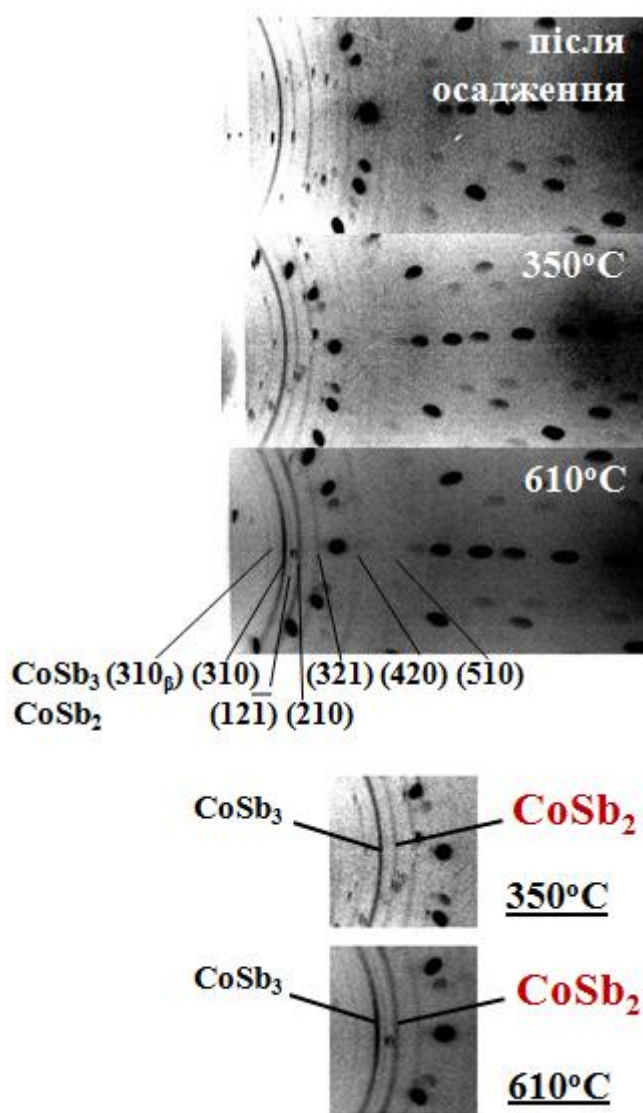


Рисунок 5.2 – Дебаєграми плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb) після осадження на підкладку при температурі 200°C та після відпалів у вакуумі при температурах 350°C і 610°C протягом 0,5 год (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha\beta}$ - Co)

Дослідження фазового складу плівок з надлишком сурми $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) після відпалу у вакуумі протягом 1 години показали, що при температурі вище 450°C починає зменшуватися відношення інтенсивностей рефлексів двох фаз $\text{I}(012)\text{Sb}/\text{I}(310)\text{CoSb}_3$, що свідчить про початок сублімації атомів надлишкової сурми (рис. 5.3). З підвищенням температури відпалу швидкість сублімації зростає. При температурі 525°C сурма майже повністю сублімує і в плівці залишається в основному тільки фаза скутерудиту (рис. 5.3).

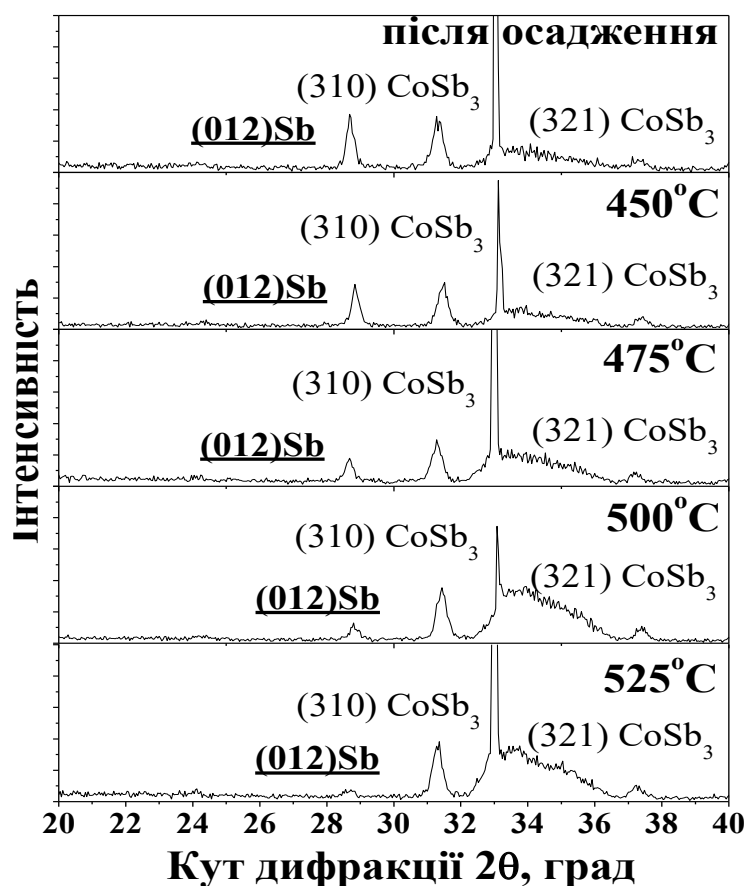


Рисунок 5.3 – Дифрактограми плівки $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) після відпалів у вакуумі протягом 1 год (випромінювання: $\lambda_{\text{K}\alpha}$ - Cu)

Таким чином, оцінка термічної стабільності за відношенням інтенсивностей фаз CoSb_3 та Sb при відпалах плівок з надлишком сурми з витримкою від 0,5 до 5 год у температурному інтервалі (300-500)°C показала, що стабільність фазового складу в нанорозмірних плівках кристалічного складу CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb) зберігається до температури ~300°C. Про це свідчить незмінність відношення відповідних дифракційних максимумів $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ (рис. 5.4) [113].

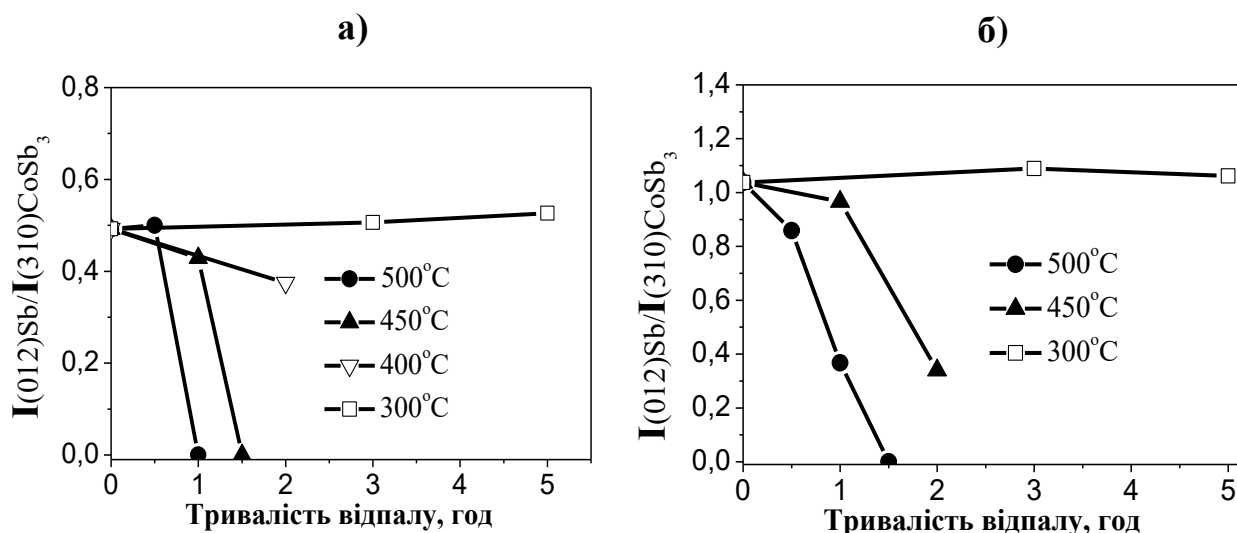


Рисунок 5.4. – Залежність відношення інтенсивностей дифракційних максимумів $I(012)\text{Sb}/I(310)\text{CoSb}_3$ плівок $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) (а) та $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) (б) від тривалості відпалу у вакуумі при температурах: 300°C, 400°C, 450°C та 500°C

5.2 Визначення енергії активації сублімації Sb в плівках CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)

Зі швидкості сублімації сурми при різних температурах відпалу була проведена оцінка енергії активації E_a цього процесу згідно рівняння Арреніуса [59]:

$$\ln k_p = \ln k_o + \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (5.1)$$

Сублімація Sb в плівках проходить з певною швидкістю згідно параболічного закону [59]:

$$\Delta S_{sb}^2 = k_p \cdot t, \quad (5.2)$$

де ΔS_{sb} – втрата сурми в плівці (за експериментальними даними РЗР);

k_p – константа швидкості сублімації;

t – тривалість відпалу.

Для розрахунку E_a експериментальну залежність $k(T)$ спрямляли в координатах $\ln k$ та $1000/T$ та отримували графічно значення кута нахилу α .

Рівняння для визначення E_a має наступний вигляд [59]:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{R}, \quad (5.3)$$

де R – універсальна газова стала.

Отримані розрахунки енергії активації сублімації Sb показали їх залежність від структури і фазового складу плівок (рис. 5.5). При відпалі рентгеноаморфних плівок спостерігається більш інтенсивний процес сублімації, аніж з кристалічних плівок. Це відображається в менших значеннях E_a (в ~ 2 -3 рази) в порівнянні з плівками з кристалічною структурою, де необхідні більші значення енергій для розриву вже існуючих хімічних зв'язків, які в рентгеноаморфних плівках ще недостатньо сформувались (рис. 5.5).

Значення E_a для кристалічних плівок з надлишком сурми зростають зі збільшенням концентрації Sb. Можливо це пов'язано з тим, що Sb має тенденцію до утворення додатково молекулярних кластерів Sb_2 і Sb_4 , для розриву зв'язків яких необхідні більші значення енергії. Подібні ефекти спостерігали автори [120].

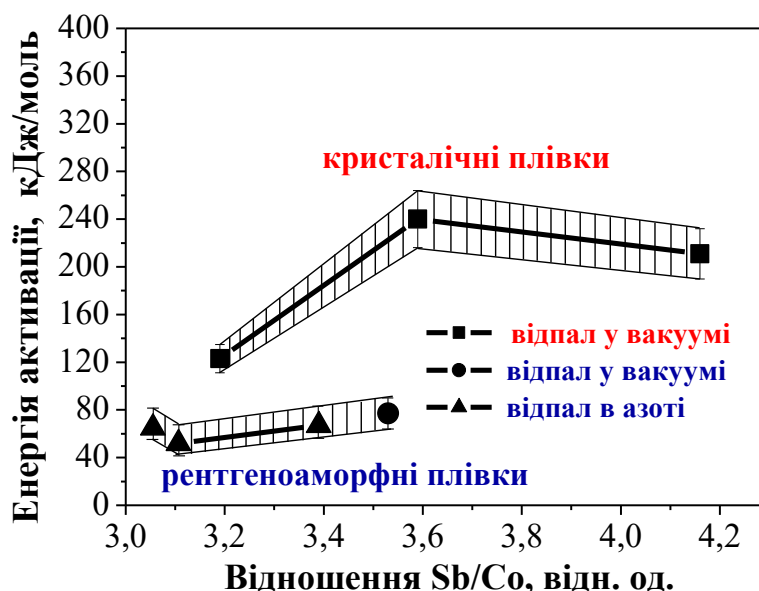
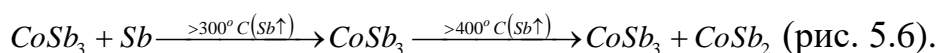


Рисунок 5.5 – Зміна енергії активації сублімації Sb в плівках CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb)

5.3 Зміна механічних напружень при відпалах у вакуумі плівки з надлишком сурми $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та їх взаємозв'язок зі зміною фазового складу і структури

Як зазначалось вище, при відпалах у вакуумі нанорозмірних плівок CoSb_x (30 нм) ($3,6 \leq x \leq 4,2$) (78-81 ат.% Sb) при температурах вище 300°C відбувається спочатку сублімація надлишкової сурми у кристалічному стані, а потім і сублімація сурми із скутерудиту CoSb_3 , що відображається в зміні фазового складу за наступною схемою:



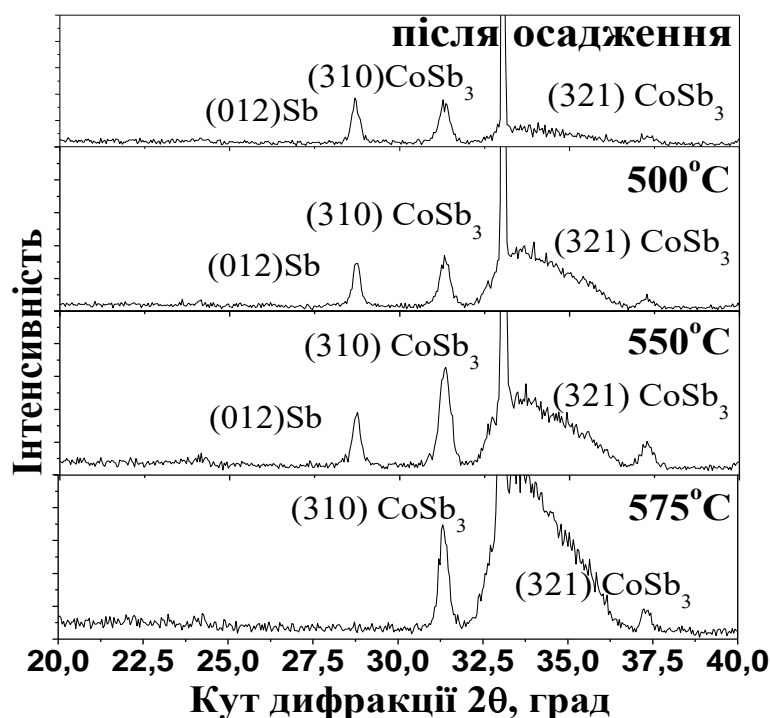


Рисунок 5.6 – Дифрактограми плівки $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) після осадження та відпалу у вакуумі протягом 1 год (випромінювання: λ_{Cu} - Cu)

Така 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 неспівпадання температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівки на основі CoSb_3 ($\alpha=8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ ($\alpha=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) і є механічними напруженнями термічного походження. При охолодженні після осадження вони розтягуючі, а при нагріванні – стискаючі (рис. 5.7, а, б). Ці термічно пружні напруження носять оборотний характер. По-друге, вони утворюються із-за фазових перетворень при сублімації Sb в процесі ізотермічних відпалів. Це призводить до зменшення об'єму плівки і утворення розтягуючих напружень, які мають необоротний характер (рис. 5.7, в).

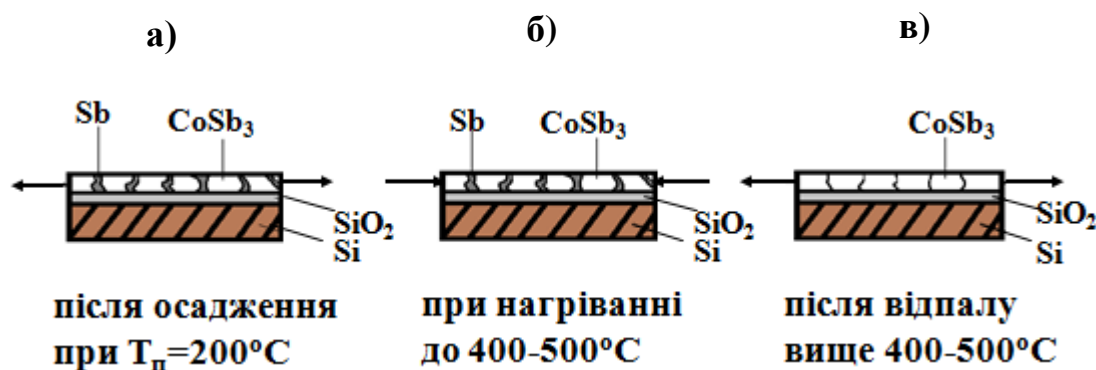


Рисунок 5.7 – Схема розширення в плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) після осадження та після відпалів

Визначені рентгенівським методом $\sin^2\psi$ залишкові механічні напруження в плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) після осадження та після відпалів представлені на рисунку 5.8. Отримані значення напружень є результуючими 2-х механізмів їх утворення. Визначено, що після осадження спостерігається незначний рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу за температури 500°C до ~ 5 ГПа [121].

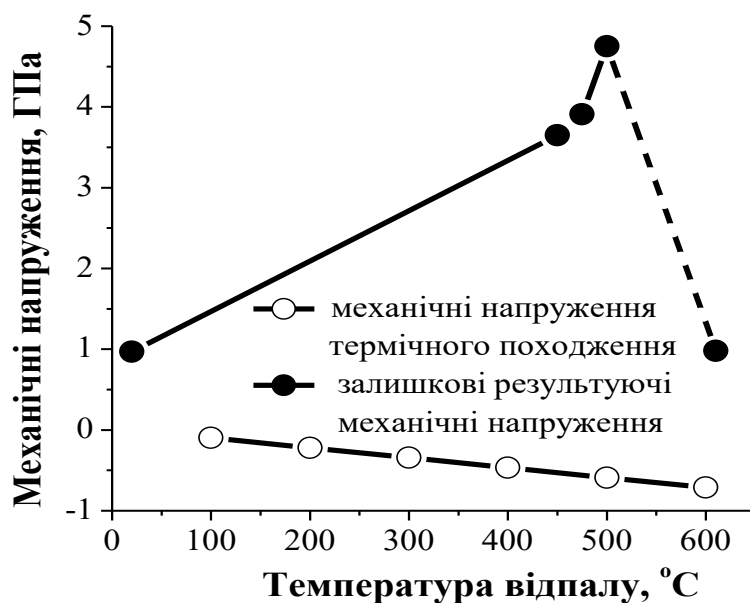


Рисунок 5.8 – Залежність механічних напружень в плівці $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb), осаджених на підкладку $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, від температури відпалу у вакуумі

Визначені розміри областей когерентного розсіювання з використанням формули Дебая-Шерера за шириною на половині максимуму рефлексу CoSb_3 (310) приблизно в 2 рази менші за розмір зерен, визначених за допомогою методів РЕМ та АСМ. Зростання рівня напруженого стану супроводжується зменшенням розміру областей когерентного розсіювання фази CoSb_3 в середньому від 28 нм до 20 нм з підвищенням температури відпалу у вакуумі (рис. 5.9).

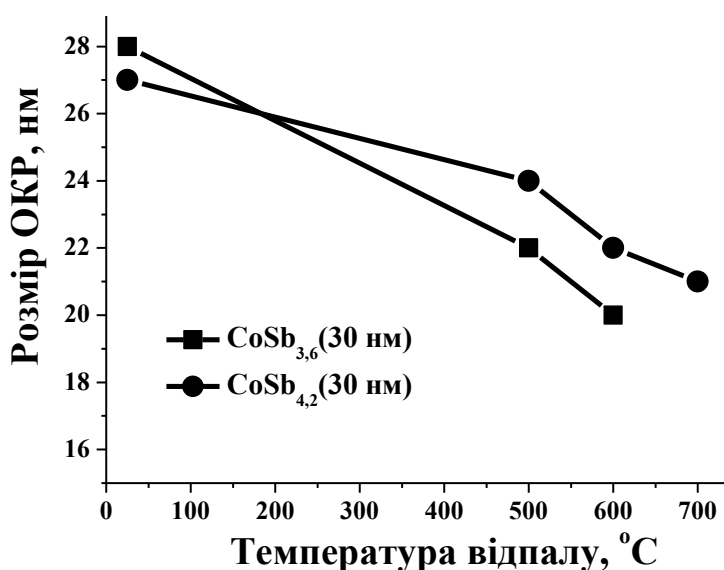


Рисунок 5.9 – Зміна розміру областей когерентного розсіювання фази CoSb_3 в плівках $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) з підвищенням температури відпалу у вакуумі

На рисунку 5.10 показана морфологія поверхні плівки $\text{CoSb}_{3,1}$ (76 ат.% Sb) після відпалів. Поява тріщин у плівці та подальша її деградація після високотемпературних відпалів є результатом впливу підвищення рівня напруженого стану (рис.5.10).

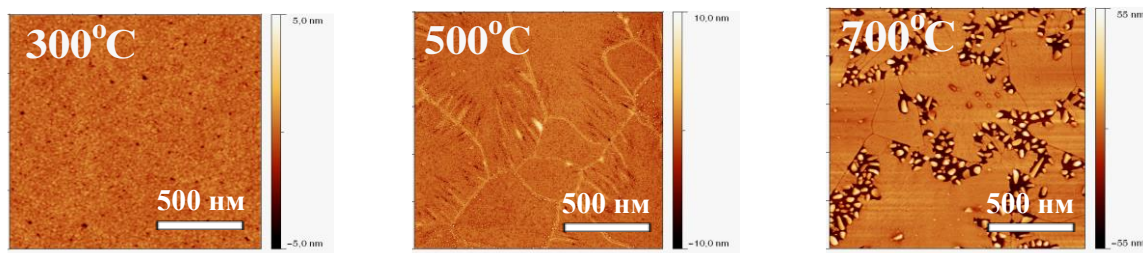


Рисунок 5.10 – АСМ-зображення поверхні плівки $\text{CoSb}_{3,1}$ (76 ат.% Sb), осаджених при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$, після відпалів протягом 30 с в атмосфері азоту

5.4 Електроопір плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,0 \leq x \leq 4,1$) (75-80 ат.% Sb) при нагріві та після відпалу у вакуумі

Як вже згадувалось у розділі 3, питомий електричний опір плівок є чутливим до фазових і структурних змін. Процес переходу плівок $\text{CoSb}_x(30 \text{ нм})$ ($3,6 \leq x \leq 4,2$) (78-81 ат.% Sb) з рентгеноаморфного стану в кристалічний при відпалах супроводжується зростанням питомого електроопору в декілька разів (рис. 5.11).

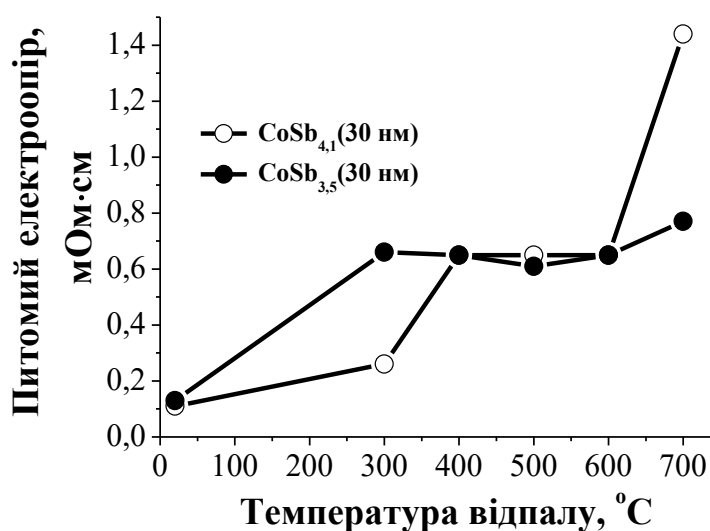


Рисунок 5.11 – Залежність питомого електроопору рентгеноаморфних плівок $\text{CoSb}_{3,6}$ (78 ат.% Sb) та $\text{CoSb}_{4,2}$ (81 ат.% Sb) від температури відпалу протягом 0,5 год у вакуумі

Питомий електроопір досліджуваних плівок Co-Sb як кристалічних, так і рентгеноаморфних після осадження, при відпалах за температур 400-500°C має постійне значення, що пов'язано з незмінністю фазового складу (рис. 5.12). Різке збільшення питомого електроопору після відпалу при температурі 550°C пов'язано з тим, що після сублімації кристалічної Sb, яка має металічний тип провідності, в плівці залишається більш високоомна фаза CoSb₃. На збільшення питомого електроопору також впливає підвищена дефектність структури за рахунок сублімації атомів Sb із плівки.

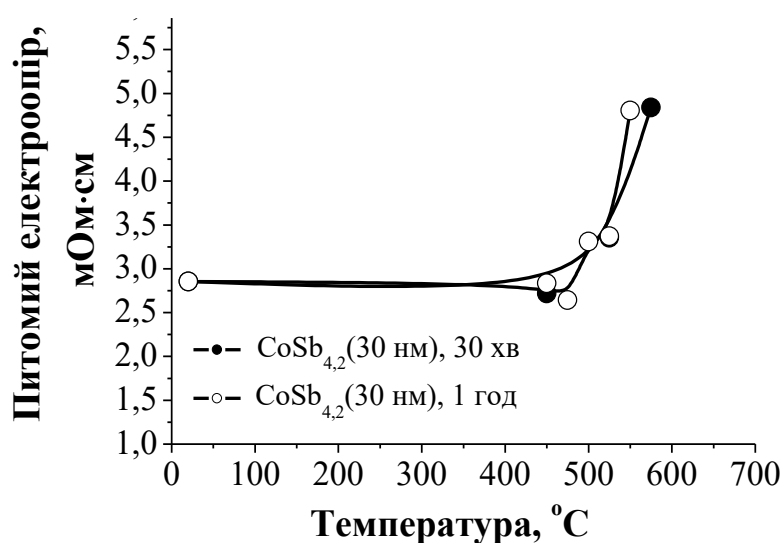


Рисунок 5.12 – Залежність питомого електроопору кристалічних плівок CoSb_{4,2} (81 ат.% Sb) від температури відпалу у вакуумі протягом 0,5 та 1 год

Електропровідні властивості при нагріві досліджуваних плівок, кристалізованих із рентгеноаморфного стану, залежать від їх фазового складу. Фаза скутерудиту CoSb₃ являється напівпровідником і має більший електроопір у порівнянні з іншими фазами CoSb₂ та Sb, у яких напівпровідниковий і металічний тип провідності, відповідно.

Різниця у фазовому складі впливає не тільки на абсолютні значення електроопору плівок, але і на їх температурну залежність електроопору $R=f(T)$. Так для плівок CoSb₃ (75 ат.% Sb) і CoSb_{3,1} (76 ат.% Sb), в яких присутня в основному фаза CoSb₃, залежність електроопору від температури

має напівпровідниковий характер (рис. 5.13). В плівках, які мають двофазний склад: CoSb_3 і Sb , температурна залежність електроопору приймає вигляд, що характерний для металів (рис. 5.13).

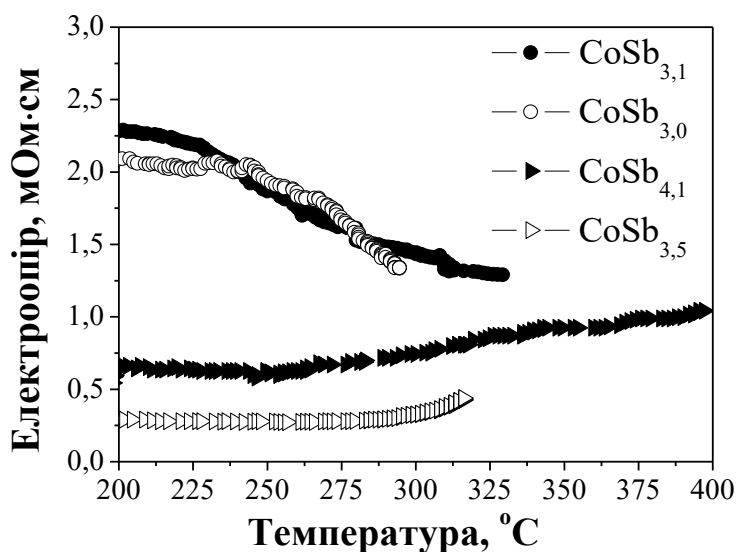


Рисунок 5.13 — Залежність електроопору рентгеноаморфних плівок CoSb_x (30 нм) ($3,0 \leq x \leq 4,2$) (75-81 ат.% Sb) від температури нагріву

Поведінка залежності електроопору $R=f(T)$ плівки $\text{CoSb}_{3,1}$ (76 ат.% Sb), осадженої при температурі 200°C , з наявною кристалічною фазою CoSb_3 , з підвищенням температури нагріву має вигляд кривої, що характерна для напівпровідника з іонним типом провідності (рис. 5.14). При охолодженні до кімнатної температури електроопір зростає і його температурна залежність як при нагріву, так і при охолодженні співпадає. Це пов'язано з тим, що фазовий склад в процесі термічного нагріву не змінюється [118].

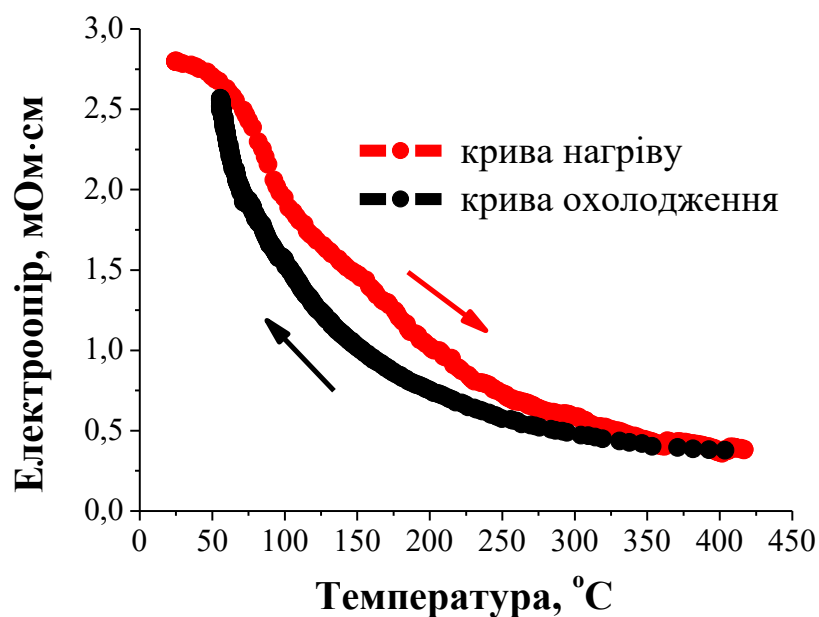


Рисунок 5.14 – Залежність електроопору кристалічної плівки CoSb_3 (75 ат.% Sb), осадженої при $T_n=200^\circ\text{C}$, від температури нагріву

5.5 Оцінка впливу фактора нанорозмірності на коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT плівок CoSb_3 (75 ат.% Sb) і $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb)

Основні вимірювання термоелектричних параметрів проводились німецькими колегами [99]. Теплопровідність визначали методом 3ω з використанням змінного струму двох різних частот, який нагрівав металеву смужку, що була нанесена на досліджувану плівку. За виміряними значеннями напруг, геометричними розмірами і опором смужки визначали коефіцієнт теплопровідності плівкової структури. Для визначення коефіцієнта Зеєбека використовували мікрозонд з системою термопар Cu/CuNi [99].

Термоелектричні параметри: коефіцієнт Зеєбека, коефіцієнт теплопровідності, електроопір у плівках CoSb_3 (75 ат.% Sb) та $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) змінюються з підвищенням температури (рис. 5.15, а-в).

Коефіцієнт термоелектричної ефективності, визначений за формулою – $ZT = S^2 \sigma T / k$, плівки складу CoSb_3 (75 ат.% Sb) досягає $ZT \sim 1$ при 500°C , а плівка складу $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) має менші значення $ZT \sim 0,2$ (рис. 5.15, г) [99].

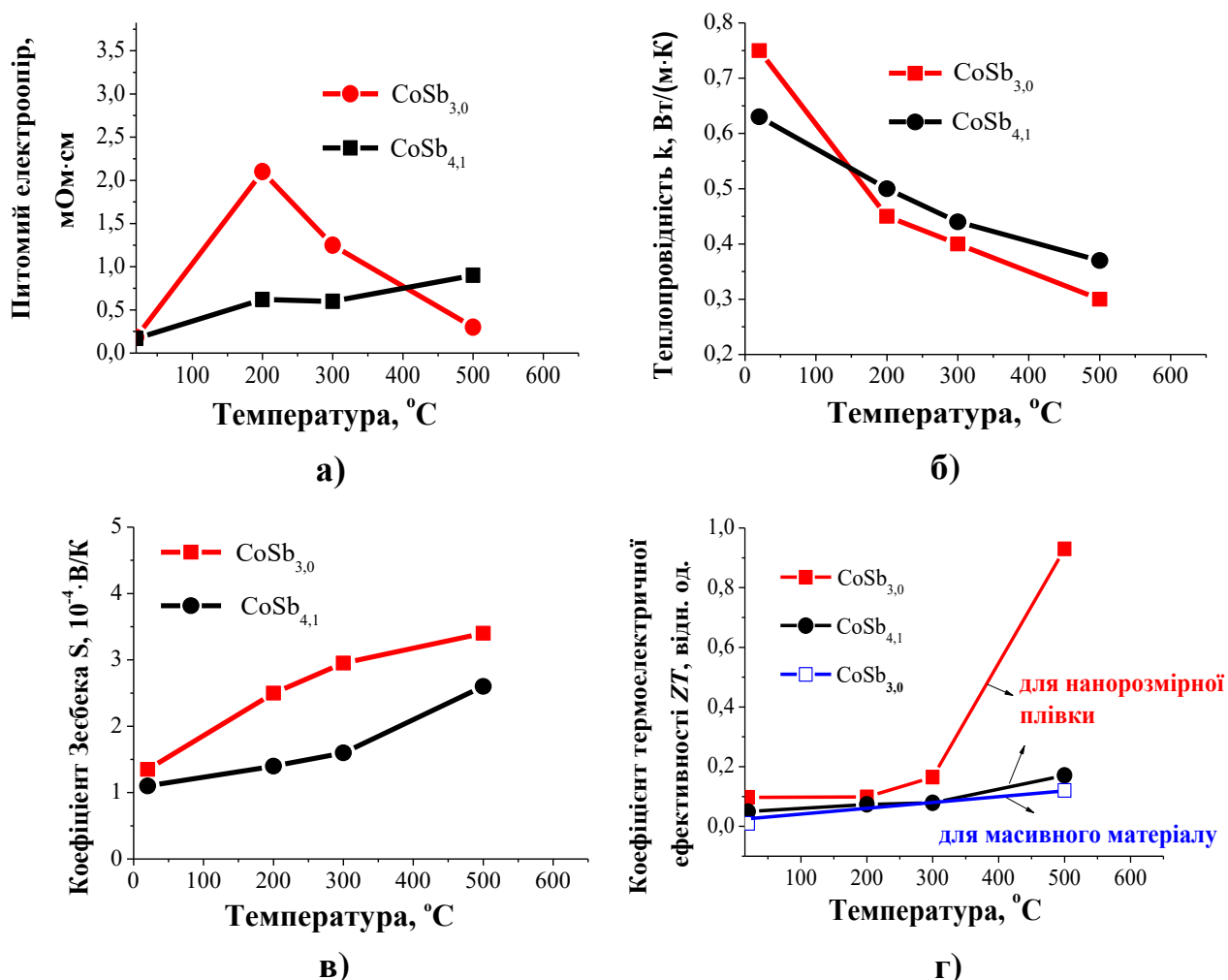


Рисунок 5.15 – Зміна термоелектричних параметрів плівок CoSb_3 (75 ат.% Sb) та $\text{CoSb}_{4,1}$ (80 ат.% Sb) з підвищенням температури

В таблиці 3.1 приведено експериментальні дані термоелектричних параметрів скутерудиту CoSb_3 для нанорозмірної плівки та для матеріалу в масивному стані. Слід зазначити, що основний вклад в підвищенні ZT вносить теплопровідність, яка в ~ 13 разів менша в нанорозмірних плівках Co-Sb в порівнянні з матеріалом у масивному стані [59].

Таблиця 5.1 – Термоелектричні параметри нанорозмірної плівки CoSb_3 та матеріала CoSb_3 в масивному стані [59].

матеріал у масивному стані CoSb_3 ($\sim 10^{-2}$ м)				
T, °C	σ , $10^4/\text{Ом}\cdot\text{м}$	κ , Вт/мК	S, мкВт/К	ZT
20	11	8,8	63	0,01
500	4,9	4	112	0,12
нанорозмірна плівка CoSb_3 ($3\cdot 10^{-8}$ м)				
T, °C	σ , $10^4/\text{Ом}\cdot\text{м}$	κ , Вт/мК	S, мкВт/К	ZT
20	0,56	0,75	135	0,04
500	0,33	0,3	340	~1

Ефект підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT до ~ 1 при 500°C в плівці CoSb_3 (30 нм) (рис. 5.15, г), що в ~ 8 разів більше в порівнянні з матеріалом у масивному стані [59], визначається фактором нанорозмірності та обумовлюється підвищеною дефектністю структури за рахунок появи пор, зменшення розміру зерен при відпалі та збільшеної протяжності міжзеренних границь внаслідок термічно активованих процесів дифузійного фазоутворення і часткової сублімації атомів сурми.

В подальших дослідженнях для підвищення ZT планується легування нанорозмірних плівок Co-Sb різними елементами Yb, Li, Eu, La, Ce, Ba для утворення структури, яка може ще краще проводити електричний струм (як кристалічний провідник) і погано – тепло (як скло), що дозволить зменшити фонону складову теплопровідності і ще підвищити коефіцієнт термоелектричної ефективності ZT .

5.6 Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що плівки на основі CoSb_3 термічно стабільні до $\sim 300^\circ\text{C}$. Більш інтенсивний процес сублімації Sb при відпалі вище 300°C рентгеноаморфних плівок відображається у меншій (у 2-3 рази) енергії активації сублімації Sb в порівнянні з плівками з кристалічним станом, де хімічні зв'язки вже сформовані.

2. Показано, що в плівках Co-Sb з надлишковою концентрацією сурми після осадження спостерігається незначний рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу до ~ 5 ГПа і супроводжується зменшенням розміру зерен, появою тріщин та подальшою деградацією плівки.

3. Визначено, що підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності ZT при 500°C у 8 разів у порівнянні з матеріалом у масивному стані обумовлено наявністю нанорозмірного фактору – однофазної кристалічної структури скутерудиту CoSb_3 з розширеною областю гомогенності (75-80 ат.% Sb) в плівці з підвищеною дефектністю структури за рахунок нанорозмірних зерен, які зменшуються з підвищенням температури відпалу при сублімації сурми.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

З використанням комплексу різноманітних методів дослідження встановлені основні закономірності формування фазового складу, структури, а також електрофізичні властивості нанорозмірних плівок Co-Sb після осадження та після відпалів у вакуумі та атмосфері азоту.

Основні нові наукові та практичні результати полягають у наступному:

1. Показано, що осадження плівок Co-Sb в концентраційному інтервалі (65-81) ат.% Sb на підкладки:

– за кімнатної температури призводить до формування рентгеноаморфного стану з розширеною областю гомогенності фази CoSb_3 – (75-80) ат.% Sb при подальшому нагріві після кристалізації.

– за температури 200°C в нанорозмірних плівках Co-Sb відбувається формування кристалічного стану і в тій же послідовності, як це передбачається діаграмою фазової рівноваги для масивного стану системи Co-Sb.

2. Плівки складу CoSb_3 термостабільні до $\sim 300^\circ\text{C}$. При підвищенні температури відпалу як у вакуумі так і в атмосфері азоту, відбувається сублімація як надлишкової сурми у кристалічному або аморфному стані, так і із кристалічних фаз CoSb_2 та CoSb_3 , що відображається в зміні фазового складу за наступними схемами:

$$\text{CoSb}_3 + \text{Sb} \xrightarrow{>300^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3,$$

$$\text{CoSb}_3 \xrightarrow{>400-500^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_3 + \text{CoSb}_2, \quad \text{CoSb}_2 \xrightarrow{>500-600^\circ\text{C}(\text{Sb}\uparrow)} \text{CoSb}_2 + \text{CoSb}.$$

3. Встановлено, що більш інтенсивний процес сублімації Sb спостерігається при відпалі рентгеноаморфних плівок Co-Sb. Енергія активації при відпалах у вакуумі рентгеноаморфних плівок складає близько 65 (кДж/моль), що в $\sim 2-3$ рази менше у порівнянні з плівками кристалічного складу.

4. Показано, що в плівках Co-Sb з надлишковою концентрацією сурми після осадження спостерігається незначний рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу до ~ 5 ГПа і

супроводжується зменшенням розміру зерен, появою тріщин та подальшою деградацією плівки.

5. Визначено, що наявність фактору нанорозмірності – однофазної кристалічної структури скутерудиту CoSb_3 з розширеною областю гомогенності (75-80 ат.% Sb) в плівці з підвищеною структурною дефектністю за рахунок нанорозмірних зерен, які зменшуються з підвищенням температури відпалу при сублімації сурми, обумовлює підвищення коефіцієнта термоелектричної ефективності при 500°C ($ZT_{\text{н.пл.}} \sim 1$) в порівнянні з матеріалом у масивному стані ($ZT_{\text{м.м.с.}} \sim 0,12$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Иоффе А.Ф. Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников / А.Ф. Иоффе // М.-Л.: АН СССР. – 1950. – 238 с.
2. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, USA: DOE, April 18-21. – 2005. – 276 p.
3. Шостаковский П.В. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания / П.В. Шостаковский // Компоненты и технологии. – 2010. – № 12. – С. 131-138.
4. Рожен О.П. Термоелектрика: від Алессандро Вольта до Лук'яна Анатичука / О.П. Рожен // Дзеркало тижня. – № 36. – 17 вересня 2005. – http://dt.ua/SCIENCE/termoelektrika_vid_alessandro_volta_do_lukyana_anatichuka-44555.html. – С. 1-5.
5. Seebeck Th.J. Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz / Th.J. Seebeck // 1822-1823 in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften. – Nr. 70. – 1895. – Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2.
6. Фреїк Д.М. Досягнення і проблеми термоелектрики 1. Історичні аспекти (Огляд) / Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.С. Криницький // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – С. 297-318.
7. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе // М.-Л., Изд-во АН СССР. – 1956. – 288 с.
8. Иоффе А.Ф. Термоэлектрическое охлаждение / А.Ф. Иоффе, Л.С. Стельбанс, Е.К. Иорданишвили, Т.С. Ставицкая // М. – Л., Изд-во АН СССР. – 1956. – 308 с.
9. Sommerlatte J. Weinheim Physik Thermoelektrische Multitalente / J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Bottner // Journal 6. – 2007. – Nr. 5. – P. 35-41.
10. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // Успехи химии 77. – 1. – 2008. – С. 3-21.

11. Nolas G.S. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments / G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid // Springer-Verlag, New York. – 2001. – 287 p.
12. Kim T.S. Crystal structure analysis and thermoelectric properties of p-type pseudo-binary $(\text{Al}_2\text{Te}_3)_x-(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x=0\sim 0.2$) alloys prepared by spark plasma sintering / T.S. Kim, B.S. Chun, J.K. Lee, H.G. Jung // Alloys Compd. – 710. – 2007. – P. 434-435.
13. Carle M. Transport properties of n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ single crystal solid solutions ($x=0.05$) / M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, H. Scherrer // J. Phys. Chem. Solids. – 56. – 1995. – C. 201-209.
14. Yang J. Thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing / J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta. // Journal of Alloys and Compounds. – Volume 309. – 2000. – P. 225-228.
15. Kim S.S. Thermoelectricity for crystallographic anisotropy controlled Bi–Te based alloys and p–n modules / S.S. Kim, F. Yin, Y. Kagawa // Journal of Alloys and Compounds. – Volume 419. – 2006. – P. 306-311.
16. Fan X.A. Microstructure and thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ prepared by mechanical alloying and plasma activated sintering / X.A. Fan, J.Y. Yang, W. Zhu, H.S. Yun, R.G. Chen, S.Q. Bao, X.K. Duan // Journal of Alloys and Compounds. – Volume 420. – 2006. – P. 256-259.
17. Ahmad S. Ab Initio Study of Deep Defect States in Narrow Band-Gap Semiconductors: Group III Impurities in PbTe / S. Ahmad, K. Hoang, S.D. Mahanti // Phys. Rev. Lett. – 96. – 2006. – P. 056403-056407.
18. Zhu P. Enhanced thermoelectric properties of PbTe alloyed with Sb_2Te_3 / P. Zhu, Y. Imal, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou.// Journal of Physics condensed Mater. – 2005. – V.17. – P. 7319-7326.
19. Gelbstein Y. High Performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications / Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel // Physica B: Physics of Condensed Matter. – Volume 363. – 2005. – P. 196-205.

20. Gelbstein Y. Powder metallurgical processing of functionally graded p-Pb_{1-x}Sn_xTe materials for thermoelectric applications / Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – Volume 391. – 2007. – P. 256-265.
21. Orihashi M. Effect of tin content on thermoelectric properties of p-type lead tin telluride / M. Orihashi, Y. Noda, L.D. Chen, T. Goto, T. Hirai // *J. Phys. Chem. Solids*. – 61. – 2000. – P. 919-923.
22. Zhu P. Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ / P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou // *Journal of Alloys and Compounds*. – Volume 420. – 2006. – P. 233-236.
23. Otake M. Pulse-current sintering and thermoelectric properties of gas-atomized silicon-germanium powders / M. Otake, K. Sato, O. Sugiyama, S. Kaneko // *Solid State Ionics*. – 172. – 2004. – P. 523-528.
24. Druzhinin A. Thermoelectric properties of Si-Ge whiskers / A. Druzhinin, I. Ostrovskii, Iu. Kogut // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2006. – № 9. – P. 853-857.
25. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе // Изд-во МГУ, М.: Химия. – 2007. – 538 с.
26. Sharp J.W. Thermoelectric properties of Tl₂GeTe₅ and Tl₂SnTe₅ / J.W. Sharp, B.C. Sales, D.G. Mandrus, B.C. Chakoumakos // *Appl. Phys. Lett.* – 74. – 1999. – P. 3794-3797.
27. Doert Th. Crystal structure of bismuth nonathallium hexatelluride BiTl₉Te₆ / Th. Doert, P. Böttcher, Z. Kristallogr // *Journal of Alloys and Compounds*. – 209. – 1994. – P. 95-101.
28. Yamanaka S. Thermoelectric properties of Tl₉BiTe₆ / S. Yamanaka, A. Kosuga, K. Kurosaki // *Journal of Alloys and Compounds*. – 352. – 2003. – P. 275-278.

29. Wolfing B. High performance thermoelectric Tl_9BiTe_6 with an extremely low thermal conductivity / B. Wolfing, C. Kloc, J. Teubner, E. Bucher // *Phys. Rev. Lett.* – 86. – 2001. – С. 4350-4353.
30. Kurosaki K. Thermoelectric properties of thallium compounds with extremely low thermal conductivity / K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, S. Yamanaka // *Materials Transactions.* – Vol.46. – No.07. – 2005. – P. 1502-1505.
31. Kurosaki K. Ag_9TlTe_5 : a high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity / K. Kurosaki, A. Kosuga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka // *Appl. Phys. Lett.* – 87. – 2005. – P. 061919-1-061919-3.
32. Kurosaki K. Compositional difference of thermoelectric properties in Ag_9TlTe_5 / K. Kurosaki, A. Kosuga, K. Goto, H. Muta, S. Yamanaka // *Materials Transactions.* – Vol. 47. – No. 08. – 2006. – P. 1938-1940.
33. McGuire M.A. Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides / M.A. McGuire, T.K. Reynolds, F.J. DiSalvo // *Chem. Mater.* – 17. – 2005. – P. 2875-2884.
34. Федоров М.И. Термоэлектрические элементы на основе соединений кремния с переходными металлами / М.И. Федоров, В.К. Зайцев, Ф.Ю. Соломкин, М.В. Ведерников // *Физико-технический институт, Письма в ЖТФ.* – т. 23. – № 15. – 1997. – С. 64-69.
35. Коржуєв М.А. Про послідовність відкриття основних термоелектричних явищ / М.А. Коржуєв, І.В. Катін // *Термоелектрика.* – 3. – 2011. – С. 83-100.
36. Vedernikov M.V. A.F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion / M.V. Vedernikov, E.K. Iordanishvili // *17-th Int. Conf. on Thermoelectrics.* – Vol. 1. – 1998. – P. 37-42.
37. Анатычук Л.И. Вихревые термоэлектрические токи и возможности их практического использования / Л.И. Анатычук // *Дис... доктора физ.-мат.наук: 01.04.07.* – Львов. – 1973.
38. Slack G.A. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M. Rowe / G.A. Slack // *CRC Press, Boca Raton, FL.* – 1995. – P. 407-440.

39. Sales B.C. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials / B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams // Science. – 272. – 1996. – P. 1323-1325.
40. Jeitschko W. $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs_3 -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides / W. Jeitschko, D. Braun // Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. – 33. – 1977. – P. 3401-3406.
41. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нарай-Сабо // Будапешт. Изд-во АН Венгрии. – 1969. – 504 с.
42. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий // М. Изд-во МГУ. – 1954. – 490 с.
43. Безносиков Б.В. Кристаллохимия и прогноз соединений со структурой типа скуттерудита / Б.В. Безносиков, К.С. Александров // РАН, Препринт № 833. – Красноярск. – 2005. – С. 1-36.
44. Юбельт Р. Определитель минералов / Р. Юбельт; пер. с нем.: Т.Б. Здорик, В.П. Колчанова. – Москва : Мир. – 1978. – 328 с.
45. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография (в четырех томах) Структура кристаллов / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом / М.: Наука. – том 2. – 1979. – 360 с.
46. Журавлев Н.Н. Кристаллография / Н.Н. Журавлев // т. 1. – 1956. – С. 506-508.
47. Епремян А.О. Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов / А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – С.7-10.
48. Dilley N.R. Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ / N.R. Dilley, E.D. Bauer, M.B. Maple // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – No. 7. – P. 4608-4614.
49. Dilley N.R. Thermoelectric properties of chemically substituted skutterudites $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sn}_x\text{Sb}_{12-x}$ / N.R. Dilley, E.D. Bauer, M.B. Maple, B.C. Sales // J. of Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – No. 4. – P. 1948-1951.

50. Watcharapasorn A. Preparation and thermoelectric properties of $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ / A.Watcharapasorn, R.S. Feigelson, T. Caillat // J. of Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – No. 3. – P. 1344-1348.

51. Tang X. Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ / X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai // J. of Mater. Res. – Vol. 16. – No. 3. – 2001. – P. 837-843.

52. Lamberton G.A. High figure of merit in Eu-filled CoSb_3 -based skutterudites / G.A. Lamberton, S. Bhattacharya, R.T. Littleton // Appl. Phys. Lett. – Vol. 80. – No. 4. – 2002. – P. 598-600.

53. Shi X. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites / X. Shi, H. Kong, C.-P. Li, C. Uher, J. Yang, J. R. Salvador, H. Wang, L. Chen, W. Zhang // Applied physics letters. – 92. – 2008. – P. 182101-1 - 182101-3.

54. Zhao X.Y. Synthesis of $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ composites and their thermoelectric properties / X.Y. Zhao, X. Shi, L.D. Chen, W.Q. Zhang, S.Q. Bai, Y.Z. Pei, X.Y. Li // Applied physics letters. – 89. – 2006. – P. 092121-1-092121-3.

55. Katsuyama S. Thermoelectric properties of CoSb_3 with oxide particles dispersion / S. Katsuyama, H. Kusaka, M. Ito, K. Majima, H. Nagai // Thermoelectrics. –1999. – Eighteenth International Conference on. – P. 1-6.

56. Li Sh. Thermoelectric properties of CoSb_3 with maize-like structure / Sh. Li, Z. He, M. Toprak, Ch. Stiewe, E. Muller, M. Muhammed // Phys. stat. sol. – 1. – No. 6. – 2007. – P. 259-261.

57. Shi X. Enhanced thermoelectric figure of merit of CoSb_3 via large-defect scattering / X. Shi, L. Chen J. Yanga, G. P. Meisner // Applied physics letters. – Volume 84. – No. 13. – 2004. – P. 2301-2303.

58. Peng J.Y. Thermoelectric properties of (In,Yb) double-filled CoSb_3 skutterudite / J.Y. Peng, P.N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, T.M. Tritt // Journal of applied physics. – 104. – 2008. – P. 053710-1-053710-5.

59. Zhao D. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test / D. Zhao, C. Tian, Y. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – 509. – P. 3166-3171.
60. Hara R. Aging effects of large-size n-type CoSb_3 prepared by spark plasma sintering / R. Hara, S. Inoue, H.T. Kaibe, S. Sano // *J. Alloys Compd.* – 349. – 2003. – P. 297-301.
61. Harnwungmounga A. Effects of Tl-filling into the voids and Rh substitution for Co on the thermoelectric properties of CoSb_3 / A. Harnwungmounga, K. Kurosakia, Y. Ohishia, H. Muta, Sh. Yamanaka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 509. – 2011. – P. 1084-1089.
62. Dresselhaus M.S. New directions for low-dimensional thermoelectric materials / M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna // *Adv. Mater.* – 19. – 8. – 2007. – P. 1043-1053.
63. Tritt T.M. Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III / T.M. Tritt // *Gulf Professional Publishing*. – Vol. 71. – 2001. – 267 p.
64. Hicks L.D. Thermoelectric figure of merit of a onedimensional conductor / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B*. – 47. – 24. – 1993. – P. 16631-16634.
65. Anno H. Preparation and thermoelectric properties of CoSb_3 thin films on GaAs(100) substrate / H. Anno, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Tashiro, T. Koyanagi, H. Kaneko, K. Matsubara // *IEEE, Proceedings from the 16th International Conference on Thermoelectrics (ICT)*. – 1997. – P. 338-342.
66. Zide J.M.O. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices / J.M.O. Zide, D. Vashaev, Z.X. Bian, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, A.C. Gossard // *Phys. Rev. B*. – 74. – 20. – 2006. – P. 205335-1 - 205335-5.
67. Harris F.R. Design and synthesis of $[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{TiTe}_2)_y]$ superlattices / F.R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D.C. Johnson // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 43. – 2003. – P. 5296–5299.

68. Hicks L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 47. – 1993. – P. 12727-12734.

69. Mi J.L. Improved thermoelectric figure of merit in n-type CoSb_3 based nanocomposites / J.L. Mi, X.B. Zhao, T.J. Zhu, J.P. Tu // *Applied physics letters.* – 91. – 2007. – P. 172116-172122.

70. Mi J.L. Nanostructuring and thermoelectric properties of bulk skutterudite compound CoSb_3 / J.L. Mi, T.J. Zhu, X.B. Zhao, J. Ma // *Journal of applied physics.* – 101. – 2007. – P. 054314-1 - 054314-6.

71. Alboni P.N. Thermoelectric properties of $\text{La}_{0.9}\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ – CoSb_3 skutterudite nanocomposites / P.N. Alboni, X. Ji, J. He, N. Gothard, Terry M. Tritt // *Journal of applied physics.* – 103. – 2008. – P. 113714-113719.

72. Grigorian L. Giant thermopower in carbon nanotubes: A one-dimensional Kondo system / L. Grigorian, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – No. 16. – P. 11309-11312.

73. Yosida Y. Electrical resistance in sheets composed of multiwalled carbon nanotubes / Y. Yosida // *J. of Phys. and Chem. of Solids.* – 1999. – Vol. 60. – No. 1. – P. 1-4.

74. Золотухин И.В. Термoeлектрические свойства углеродных нанотрубных материалов / И.В. Золотухин, И.М. Голев, Ю.Е. Калинин, А.С. Иванов // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2004. – № 5. – С. 23-27.

75. Barisic N. Pressure dependence of the thermoelectric power of single-walled carbon nanotubes / N. Barisic, R. Gaal, I. Kezsmarki // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – No. 24. – P. 241403-241409.

76. Beyer H. PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency / H. Beyer, J. Nurnus, H. Bottner // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80. – No. 7. – P. 1216-1218.

77. Venkatasubramanian R. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit / R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn // *Nature*. – 2001. – Vol. 413. – No. 6856. – P. 597-602.
78. Mingo N. Thermoelectric figure of merit of II-VI semiconductor nanowires / N. Mingo // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – No. 24. – P. 5986-5988.
79. Mingo N. Thermoelectric figure of merit and maximum power factor in III-V semiconductor nanowires / N. Mingo // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – No. 14. – P. 2652-2654.
80. Chen G. Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion / G. Chen, A. Shakouri // *J. Heat Transfer*. – 124 (2) . – 2001. – P. 242-252.
81. Nolas G.S. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites / G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack // *Phys. Rev. B*. – 58. – 164. – 1998. – P. 113-122.
82. Li D. Thermal conductivity of Si/SiGe superlattice nanowires / D. Li, Y. Wu, R. Fan, P. Yang, A. Majumdar // *Appl. Phys. Lett.* – 83. – 2003. – P. 3186-3188.
83. Glavin B.A. Low-temperature heat transfer in nanowires / B.A. Glavin // *Phys. Rev. Lett.* – 86. – 2001. – P. 4318-4321.
84. Huxtable S.T. Thermal conductivity of Si/SiGe and SiGe/SiGe superlattices / S.T. Huxtable, A.R. Abramson, Ch.-L. Tien, A. Majumdar, C. LaBounty, X. Fan, G. Zeng, J.E. Bowers, A. Shakouri, E.T. Croke // *Applied Physics Letters*. – Vol. 80. – 2002. – P. 1737-17465.
85. Simkin M.V. Minimum Thermal Conductivity of Superlattices / M.V. Simkin, G.D. Mahan // *Phys. Rev. Lett.* – 84. – 2000. – P. 927-930.
86. Mingo N. Calculation of Si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations / N. Mingo // *Phys. Rev. – B* 68. – 2003. – P. 113308-113310.

87. Dames C. Theoretical phonon thermal conductivity Si-Ge superlattice nanowires / C. Dames, G. Chen // J. Appl. Phys. – 95. – 2004. – P. 682-693.
88. Khitun A. On the modeling of lattice thermal conductivity in semiconductor quantum dot superlattices / A. Khitun, J. Liu, K. L. Wang // Appl. Phys. Lett. – 84. – 2004. – P. 1762-1764.
89. Zheng X.J. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials / X.J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou // Applied Physics Letters. – 87. – 2005. – P. 242101-242108.
90. Poudel B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren // Science. – 320. – 2008. – P. 634-638.
91. Фреїк Д.М. Нові термоелектричні нанокompозитні матеріали / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський // Фізика і хімія твердого тіла. – т. 14. – № 2. – 2013. – С. 300-316.
92. Cao Y.Q. Syntheses and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ bulk nanocomposites with laminated nanostructure / Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, J.P. Tu // Appl. Phys. Lett. – 92. – 2008. – P. 143106-143112.
93. Gothard N. Thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 nanocomposites / N. Gothard, X. Ji, J. He, M. Terry Tritt // Journal of Applied Physics. – 103. – 2008. – P. 054314-054323.
94. Ji X.H. Improved thermoelectric performance in polycrystalline p -type Bi_2Te_3 via an alkali metal salt hydrothermal nanocoating treatment approach / X.H. Ji, J. He, Z. Su, N. Gothard, T.M. Tritt // Journal of Applied Physics. – 104. – 2008. – P. 034907-034913.
95. Фреїк Д.М. Наноструктуровані термоелектричні матеріали (огляд) / Д.М. Фреїк, М.А. Лоп'янко, І.К. Юрчишин, Ю.В. Лисюк, О.Л. Соколов // Фізика і хімія твердого тіла. Прикарпатський вісник НТШ. Число. – 2011. – No 1. – 13. – P. 105-136.

96. Daniel M.V. Structural properties of thermoelectric skutterudite $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Sb}_3$ gradient films fabricated by modulated elemental reactant method / M.V. Daniel, D.C. Johnson, G.L. Katona, D.L. Beke, M. Albrecht // *Journal of Alloys and Compounds*. – 636. – 2015. – P. 405-410.
97. Daniel M. Influence of the substrate thermal expansion coefficient on the morphology and elastic stress of CoSb_3 thin films / M. Daniel, M. Friedemann, N. Jöhrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, M. Albrecht // *Phys. Status Solidi A* 210. – № 1. – 2013. – P. 140-146.
98. Daniel M.V. Structural properties of thermoelectric CoSb_3 skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition / M.V. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies, N. Jöhrmann, M. Hietschold, D.C. Johnson, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, M. Albrecht // *Journal of Alloys and Compounds*. – 624. – 2015. – P. 216-225.
99. Daniel M.V. Herstellung und Charakterisierung thermoelektrischer CoSb_3 -Schichten: Diplomarbeit / M. Daniel // Technische Universität, Chemnitz. – 2009. – 98 p.
100. Allenstein F. Untersuchungen zum Wachstum dünner $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$ - und $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ - Schichten auf $\text{Si}(001)$ / F. Allenstein // Dissertation, Technische Universität Chemnitz. – 2007. – 105 p.
101. Миркин: Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм: монография / Л. И. Миркин // М.: Наука. – 1976. – 328 с.
102. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев // Ученое пособие для вузов. – 3-е изд., доп. и перераб. – Москва, МИСИС. – 1994. – 328 с.
103. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов / А.А. Русаков // Москва, Атомиздат. – 1977. – С. 389-407.
104. Батурин В.А. Масс-спектрометрия вторичных нейтральных частиц (обзор) / В.А. Батурин, С.А. Еремин // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – 7. – С. 87-107.

105. Schatz G. Nukleare Festkörperphysik / G. Schatz Weidinger A. – Stuttgart. – 1992. – 298 p.
106. Батавин В.В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев / В.В. Батавин // Электроника. – 1998. – 9. – С. 6-14.
107. Гоулдстейн Дж. Практическая растровая микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица. – Москва: Мир. – 1978. – 656 с.
108. Magonov S.N. Surface Analysis with STM and AFM / S.N. Magonov, M.-H. Whangbo // VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. – 1996. – 159 p.
109. Gleiter H. Structure of grain boundaries / H. Gleiter, B. Chalmers // Progress in Materials Science. – 1972. – Vol. 45. – P. 1-12.
110. Макогон Ю.Н. Формирование фазового состава и структуры в наноразмерных пленках на основе скуттерудита CoSb_3 – функциональных элементах термоэлектрики / Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Г. Беддис, М. Даниель, С.Е. Богданов, Р.А. Шкарбань // 20-я Международная конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. – 13-17 сентября 2010 г. – Севастополь, Крым. – С. 793-794.
111. Makogon Iu.M. Influence of Deposition Conditions and Thermal Treatment on Phase Formation in Nanoscaled CoSb_x (30 nm) ($2 \leq x \leq 4.5$) Films / Iu.M. Makogon, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, R.A. Shkarban, O.V. Figurna, A. Csik, D.L. Beke, G. Beddies, M. Daniel, M. Albrecht // XIV-International Conference «Physics and technology of thin films and nanosystems». – 20-25 May 2013. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – С. 180.
112. Макогон Ю.М. Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co-Sb – функціональних елементів термоелектрики / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань // V-та Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». – 3-5 грудня 2015 р. – Київ. – С. 325-327.

113. Макогон Ю.Н. Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb / Ю. Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Т.И. Вербицкая, Р.А. Шкарбань // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36. – № 12. – С. 1621-1634.

114. Макогон Ю.Н. Влияние содержания Sb на изменение фазового состава осажденных на нагретую подложку наноразмерных пленок Co-Sb / Ю.Н. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, А. Чик, Р.А. Шкарбань, Е.В. Фигурная // Неорганические материалы. – 2014. – том 50. – № 5. – С. 1-6.

115. Makogon Yu.N. Effect of Sb Content on the Phase Composition of CoSb_x Nanofilms Grown on a Heated Substrate / Yu.N. Makogon, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, R.A. Shkarban, E. V. Figurnaya // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50. – No. 5. – P. 431-436.

116. Shkarban R.A. Phase composition of CoSb_x (x=1,82-4.16) nanoscaled films on SiO₂(100 nm)/Si(001) substrates after deposition and annealing in vacuum / R.A. Shkarban, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, T.I. Verbitska, A. Csik, D.L. Beke, G. Beddies, M. Daniel, M. Albrecht, Yu.N. Makogon // International Workshop “Diffusion, Solid State Reactions and Phase Transformations on Nanoscale”. – 26-29 September 2012. – Eger, Hungary. – С. 104-106.

117. Макогон Ю.М. Формування фазового складу та структури в нанорозмірних плівкових композиціях CoSb_{1,8-2,51}(30нм)/SiO₂(100нм)/Si(001) – функціональних елементах термоелектроніки / Ю.М. Макогон, О.П. Павлова, С.І. Сидоренко, Г. Беддіс, М. Даниель, Т.І. Вербицька, Р.А. Шкарбань // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – №4. – С. 97-101.

118. Shkarban R.A. Thermally activated processes of phase composition and structure formation of nanoscaled Co-Sb films / R.A. Shkarban, E.P. Pavlova, S.I. Sidorenko, A. Csik, Yu.N. Makogon // Powder Metallurgy, Frantsevich Institute for Problems of Materials Science. – 2015. – т. 8. – № 10. – С. 129-137.

119. Макогон Ю.Н. Структурно-фазовый состав в наноразмерных пленочных композициях CoSb_(1,82-5.45)(30 нм)/SiO₂(100 нм)/Si(001) после

осаждения и после отжига / Ю.М. Макогон, Е.П. Павлова, С.И. Сидоренко, Г. Беддис, М. Даниэль, Т.И. Вербицкая, С.Е. Богданов, Р.А. Шкарбань // Журнал Института проблем материаловедения «Современные проблемы физического материаловедения». – 2010. – С. 68-75.

120. Caylor J.C. Growth and Properties of Multilayered Skutterudite Thin Films / J.C. Caylor, A.M. Stacy, B. Bloom, R. Gronsky, T. Sands, W.W. Fuller-Mora, A. Ehrlich, D. Song, and G. Chen // 18th International Conference on Thermoelectrics. – 1999. – P. 656-661.

121. Макогон Ю.М. Фазовий склад, структура і рівень механічних напружень в нанорозмірних плівках Co-Sb – функціональних елементів термоелектрики / Ю.М. Макогон, С.І. Сидоренко, Р.А. Шкарбань // «Металловодство и термическая обработка металлов». – 2016. – т. 77. – № 1. – С. 22-30.