

ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА І РІВЕНЬ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ В НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКАХ Co-Sb – ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ

*Ю.М. Макогон – професор, д.т.н.,
С.І. Сидоренко - професор, д.ф.-м.н.
Р.А. Шкарбань – провідний інженер*

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, 03056,
проспект Перемоги, 37, м. Київ, Україна, e-mail: R_Shkarban@ukr.net

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

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

Фазовий склад і структуру визначали рентгеноструктурним фазовим аналізом – методом Дебая-Шерера з фотографічною реєстрацією дифрагованих

рентгенівських променів, а також за допомогою зйомки на дифрактометрах ДРОН УМ-1 та Rigaku Ultima IV. Вимірювання механічних напружень в зразках були проведені за допомогою рентгенівської тензометрії - методу $\sin^2\psi$ за дифракційним рефлексом (310) фази CoSb_3 .

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

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

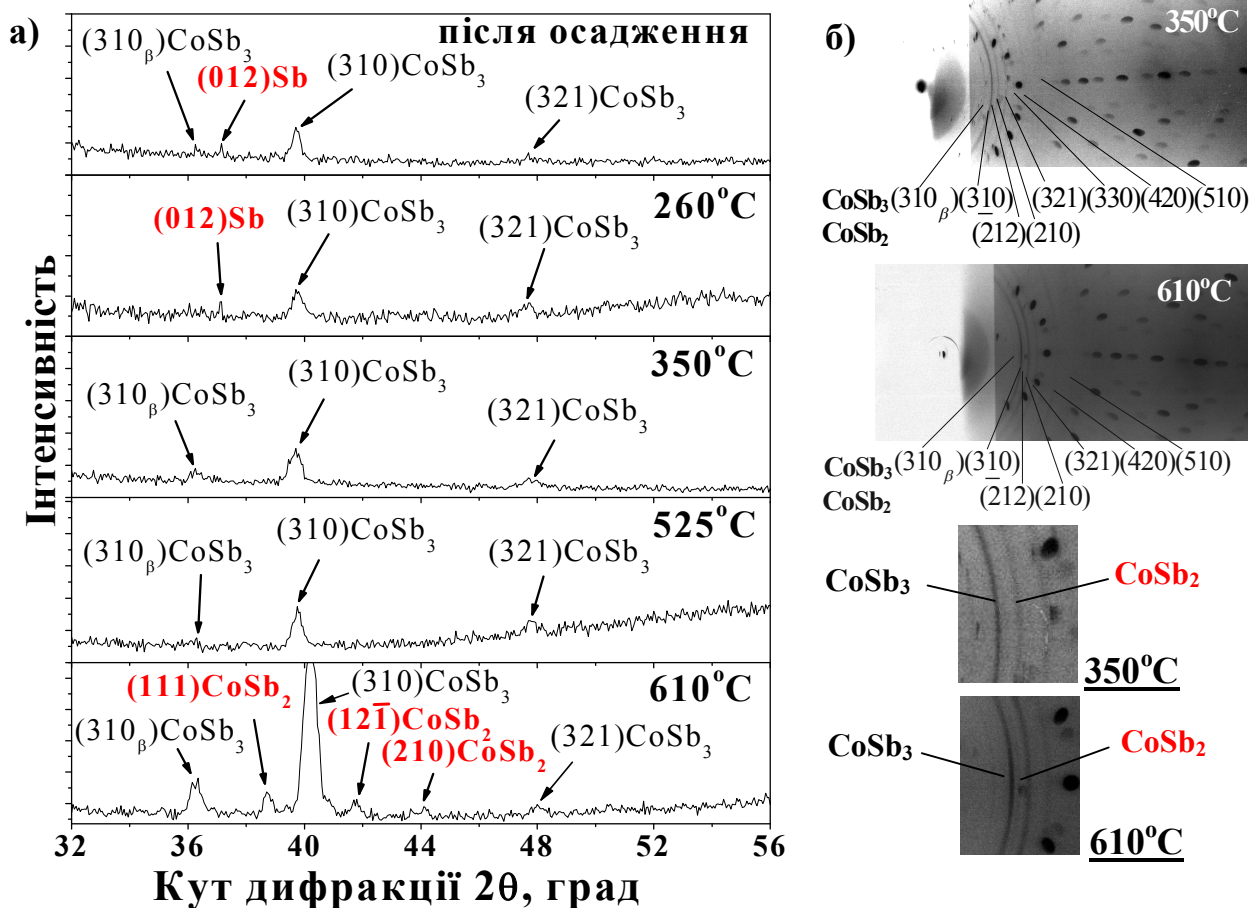


Рис. 1. Дифрактограми зразка $\text{CoSb}_{3.3}$ (30 нм) (а) та дебаєграми зразка $\text{CoSb}_{2.9}$ (30 нм) (б) після осадження на підкладку при температурі 200°C та після відпалів у вакуумі в інтервалі температур $(260-610)^\circ\text{C}$ протягом 30 хв.

З'являються рефлекси CoSb_2 і зростає відношення інтенсивностей рефлексів $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ (при відсутності текстури), що свідчить про збільшення кількості фази CoSb_2 при одночасному зменшенні CoSb_3 . При цьому різко збільшується електроопір і зменшується період a елементарної комірки скутерудиту. Така зміна фазового складу пояснюється частковою сублімацією Sb із кристалічної решітки антимоніду CoSb_3 при відпалі у вакуумі внаслідок перебігу фазових перетворень за наступною схемою:

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

Таким чином, при відпалі кристалічних плівок спочатку сублімує надлишкова сурма, далі відбувається розрив хімічних зв'язків в решітці антимоніду CoSb_3 , одна частина звільнених атомів сурми формує антимонід CoSb_2 з меншим вмістом сурми, а інша частина сурми скупчується на границях зерен при дифузії, звідки потім сублімує. Подібні механізми сублімації відбуваються в плівках Co-Sb і при відпалах в атмосфері азоту, про що повідомляється в роботі [7]. Аналогічні процеси в матеріалі на основі CoSb_3 в масивному стані спостерігали і автори робіт [8, 9].

Зміна фазового складу в плівках впливає на рівень напруженого стану. Механічні напруження в плівках, які були розраховані після осадження і термічних відпалів формуються за різними механізмами. По-перше, вони утворюються в результаті неспівпадіння температурних коефіцієнтів лінійного розширення плівкового матеріалу на основі CoSb_3 ($\alpha=8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) та підкладки $\text{SiO}_2(100 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ ($\alpha=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [9]. При охолодженні після осадження вони розтягуючі, а при нагріванні – стискаючі. По-друге, із-за зміни фазового складу при сублімації Sb в процесі ізотермічних відпалів, що призводить до зменшення об'єму плівкового матеріалу, утворюються розтягуючі напруження необоротного характеру. Після осадження спостерігається незначний рівень розтягуючих механічних напружень ~ 1 ГПа, який зростає після термічного відпалу до ~ 5 ГПа (рис.2). Це супроводжується зменшенням розміру зерен, а також призводить до появи тріщин в плівковому матеріалі.

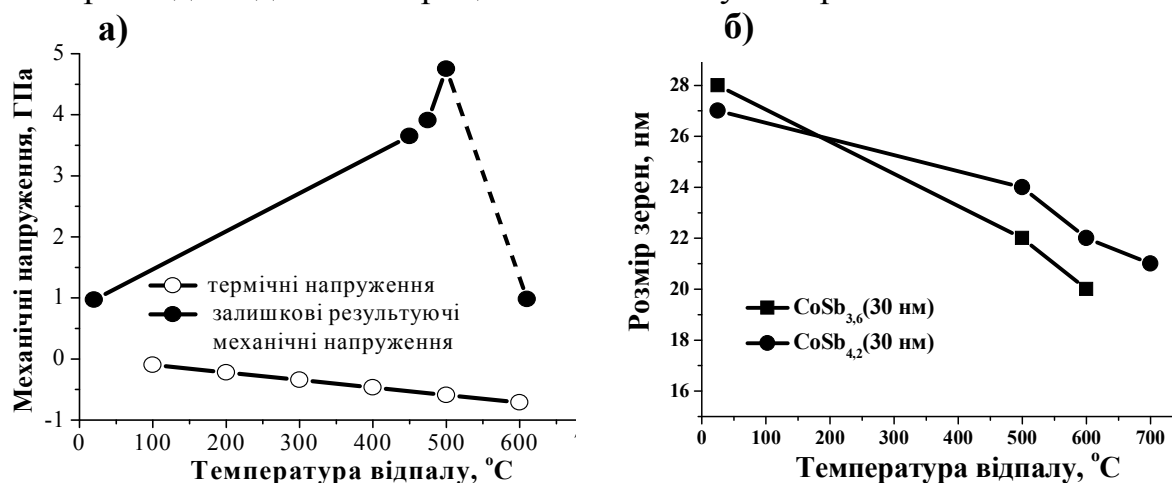


Рис. 2 – Залежності (а) механічних напружень в плівці $\text{CoSb}_{3,6}(30 \text{ нм})$ та (б) розміру зерен фази CoSb_3 від температури відпалу у вакуумі.

Таким чином, розтягуючі механічні напруження в нанорозмірних плівках, які збільшуються зі зміною фазового складу при відпадах, є причиною руйнування плівкового матеріалу.

Автори висловлюють вдячність співробітникам кафедри фізики поверхні та границь розділу технічного університету м. Хемніц (Німеччина), в тому числі завідувачу кафедрою професору М. Альбрехту і доктору Г. Беддісу за виготовлення зразків, допомогу у проведенні досліджень та обговорень результатів. Ця робота була фінансово підтримана німецькою організацією по науковому обміну (DAAD) в рамках програми ім. Л. Ейлера (гранти № 08/01145 та № 50744282).

Список використаної літератури:

1. А.Ф. Иоффе Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников // М.-Л.: АН СССР. – 1950.
2. А.О. Епремян, В.М. Арутюнян, А.И. Ваганян Добротность современных полупроводниковых термоэлектрических материалов // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. – 2005. – С.7-10.
3. Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.С. Криницький, О.М. Матківський Нові термоелектричні наноконкомпозитні матеріали // Фізика і хімія твердого тіла, т. 14, № 2. – 2013. – Р. 302-303.
4. Xiao Jing Zheng, Linli Zhu and You-He Zhou Вплив розмірів зерен на фонову теплопровідність об'ємних термоелектричних матеріалів // Applied Physics Letters 87, 242. – 2005. – р. 101.
5. W. Gruber, S. Chakravarty, C. Baehtz Strain Relaxation and Vacancy Creation in Thin Platinum Film // PHYSICAL REVIEW LETTERS, № 107, 265501. – 2011.
6. Ю.Н. Макогон, С.И. Сидоренко, Д. Беке, А. Чик, Р.А. Шкарбань Термостабильность наноразмерных пленок Co-Sb // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – т. 36, № 12, сс. – 1621-1634.
7. Ю.М. Макогон, О.П. Павлова, С.І. Сидоренко, Г. Беддіс, Т.І. Вербицька, Д. Маркус, С.Є. Богданов, Шкарбань Р.А. Формування фазового складу та структури в нанорозмірних плівках на основі антимоніда CoSb_3 – функціональних елементах термоелектрики // Металлофиз. новейшие технологии, 2011. – т. 35, № 2. – С. 195-202.
8. Degang Zhaoa, Changwen Tiana, Yunteng Liua High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test // Journal of Alloys and Compounds, 509. – 2011 – Р. 3166-3171.
9. M. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies Structural properties of thermoelectric CoSb_3 skutterudite thin films prepared by molecular beam deposition // Journal of Alloys and Compounds, 624. – 2015. – Р. 216-225.