

PACS numbers: 68.37.Ps, 68.55.Nq, 68.60.Dv, 73.50.Lw, 82.80.Yc, 84.60.Rb, 85.80.Fi

Влияние среды отжига на формирование наноразмерных плёнок Co–Sb — функциональных термоэлектрических элементов

Ю. Н. Макогон, С. И. Сидоренко, Р. А. Шкарбань

*Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
просп. Победы, 37,
03056 Киев, Украина*

Изучено влияние температуры подложки и среды отжига (вакуум или атмосфера азота) на формирования фазового состава и структуры наноразмерных плёнок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) с концентрацией Sb от 65 ат.% до 81 ат.%. Определено, что при осаждении на подложки при комнатной температуре формируется рентгеноаморфное состояние. При дальнейшем нагреве после кристаллизации область существования фазы CoSb_3 расширяется (75–80 ат.% Sb) по сравнению с массивным состоянием (75 ат.% Sb). При увеличении температуры подложки до 200°C образуются плёнки Co–Sb в кристаллическом состоянии, и закономерности формирования фазового состава в них характеризуются последовательностью превращений, которая соответствует диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co–Sb. Установлено, что плёнки на основе CoSb_3 термически стабильны до $\approx 300^\circ\text{C}$. Отжиг плёнок Co–Sb как в вакууме, так и в атмосфере азота при температурах выше 300°C приводит к сублимации как избыточной сурьмы, так и сурьмы из кристаллической фазы CoSb_3 . Показано, что влияние среды отжига для плёнок Co–Sb проявляется в более интенсивной сублимации сурьмы при отжиге в вакууме. Установлено, что более интенсивный процесс сублима-

Corresponding author: Ruslan Anatoliyovych Shkarban
E-mail: r_shkarban@ukr.net

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: Yu. M. Makogon, S. I. Sidorenko, and R. A. Shkarban, Effect of the Annealing Atmosphere on the Formation of Nanoscale Co–Sb Films—Functional Thermoelectric Elements, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 5: 677–691 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.01.0677.

ции Sb при отжиге рентгеноаморфных плёнок как в вакууме, так и в атмосфере азота, связан с меньшей энергией активации сублимации Sb по сравнению с плёнками в кристаллическом состоянии.

Ключевые слова: наноразмерная плёнка, термическая обработка, скутерудит CoSb_3 , антимонид, коэффициент термоэлектрической эффективности.

Вивчено вплив температури підкладки та середовища відпалу (вакуум або атмосфера азоту) на формування фазового складу та структури нанорозмірних плівок CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) з концентрацією Sb від 65 ат.% до 81 ат.%. Визначено, що при осадженні на підкладки за кімнатної температури формується рентгеноаморфний стан. При подальшому нагріві після кристалізації область існування фази CoSb_3 розширюється (75–80 ат.% Sb) у порівнянні з масивним станом (75 ат.% Sb). При збільшенні температури підкладки до 200°C утворюються плівки Co–Sb у кристалічному стані, і закономірності формування фазового складу в них характеризуються послідовністю перетворень, яка відповідає діаграмі фазової рівноваги для масивного стану системи Co–Sb. Встановлено, що плівки на основі CoSb_3 є термічно стабільними до $\cong 300^\circ\text{C}$. Відпал плівок Co–Sb як у вакуумі, так і в атмосфері азоту при температурах вище 300°C приводить до сублимації як надлишкового Стибію, так і Стибію з кристалічної фази CoSb_3 . Показано, що вплив середовища відпалу для плівок Co–Sb проявляється в більш інтенсивній сублимації Стибію при відпалі у вакуумі. Встановлено, що більш інтенсивний процес сублимації Sb при відпалі рентгеноаморфних плівок як у вакуумі, так і в атмосфері азоту, пов'язаний із меншою енергією активації сублимації Sb у порівнянні з плівками у кристалічному стані.

Ключові слова: нанорозмірна плівка, термічне оброблення, скутерудит CoSb_3 , антимонид, коефіцієнт термоелектричної ефективності.

Effect of both the substrate temperature and the annealing atmosphere (vacuum or nitrogen atmosphere) on the formation of the phase composition and structures in nanoscale CoSb_x films (30 nm) ($1.8 \leq x \leq 4.2$) with concentration of Sb from 65 at.% to 81 at.% is investigated. As determined, the roentgenoamorphous state is formed during the deposition on a substrate at the room temperature. Upon further heating, after crystallization, the region of CoSb_3 phase existence is extended (75–80 at.% Sb) in comparison with the massive state (75 at.% Sb). With substrate temperature increasing up to 200°C, the Co–Sb films in crystalline state are formed, and regularities of the phase-composition formation in the films are characterized by a sequence of transitions that is similar to the diagram of phase equilibrium for the massive state of Co–Sb system. As established, the CoSb_3 films are thermally stable up to $\cong 300^\circ\text{C}$. The annealing of Co–Sb films in both vacuum and nitrogen atmosphere at temperatures higher 300°C leads to sublimation of excess antimony as well as antimony from CoSb_3 crystal phase. As shown, effect of the annealing atmosphere for the Co–Sb films appears in more intense sublimation of antimony at the annealing in a vacuum. As determined, a more intensive process of Sb sublimation at the annealing of roentgenoamorphous films in both the vacuum and the nitrogen atmosphere is bound up with lower activation

energy of Sb sublimation in comparison with crystalline films.

Keywords: nanoscale film, heat treatment, skutterudite CoSb₃, antimonide, thermoelectric efficiency coefficient.

(Получено 28 апреля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Энергосбережение является важной составляющей экономического развития многих стран. Большая часть электроэнергии производится с помощью тепловых машин с низким КПД (менее 40%), т.е. больше половины энергии впустую рассеивается в виде тепла. В связи с этим, термоэлектричество, которое основано на эффектах Зеебека (прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую) и Пельтье (обратном термоэлектрическом охлаждении), является одним из приоритетных направлений развития науки и техники.

Эффективность конверсии тепла в электричество зависит от свойств материала и определяется безразмерной величиной ZT — коэффициентом термоэлектрической эффективности, которая была предложена А. Ф. Иоффе. Параметр ZT рассчитывается по формуле $ZT = S^2 T \sigma / k$, где S — коэффициент Зеебека, σ — электропроводность, T — температура, $k = k_{el} + k_{ph}$ — общий коэффициент теплопроводности (k_{el} и k_{ph} — электронная и фононная составляющие теплопроводности) [1, 2]. Современные традиционные материалы (Bi₂Te₃, PbTe, Pb_xSn_{1-x}Te) имеют относительно низкий коэффициент термоэлектрической эффективности $ZT \cong 0,6$ [3, 4].

Проблемы, возникающие при поиске новых более эффективных термоэлектрических материалов, вызваны тем, что такой материал должен иметь одновременно высокую электропроводность и низкую теплопроводность. Эти две характеристики обычно изменяются синхронно, и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Новое направление поиска термоэлектрических материалов возникло в 1995 году, когда Г. Слек предложил теорию под названием «фононное стекло–электронный кристалл». Это группа особых материалов, которые могут хорошо проводить электрическую энергию (как кристаллический проводник) и плохо проводить тепловую энергию (как стекло). К ним относятся антимониды Me–Sb и арсениды Me–As, где Me = Co, Ir, Rh, Ni. Таким образом, появляется возможность увеличения энергетического фактора $S^2 T \sigma$ при одновременном уменьшении теплопроводности k [5].

В настоящее время наиболее перспективным материалом является антимонид кобальта — CoSb₃ (скуттерудит). При этом один из

путей увеличения коэффициента термоэлектрической эффективности скуттерудита CoSb_3 связан с использованием наноразмерных материалов, таких как наноплёнки. Согласно теоретическим расчётам переход к наноразмерным материалам позволяет повысить ZT в несколько раз за счёт уменьшения теплопроводности в результате увеличения фононного рассеяния на дефектах структуры [6–8]. Это имеет практическую значимость при использовании этих материалов для обеспечения автономным питанием маломощных электронных устройств и при создании плёночных холодильников в элементной базе наноразмерного диапазона для компьютерной техники и инфракрасных датчиков.

Целью работы являлось исследование влияния среды отжига на формирования фазового состава и структуры в наноразмерных плёнках CoSb_x (30 нм) ($1,8 \leq x \leq 4,2$) с концентрацией Sb от 65 ат.% до 81 ат.%.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плёночные объекты исследования CoSb_x ($1,8 \leq x \leq 4,2$) (65–81 ат.% Sb) толщиной 30 нм получали методом молекулярно-лучевого осаждения в условиях сверхвысокого вакуума ($\cong 7 \cdot 10^{-9}$ Па) на подложках монокристаллического кремния Si(001) со слоем диоксида SiO_2 толщиной 100 нм. Основными физико-технологическими параметрами, изменение которых позволяло получать плёнки с различными фазовым составом и структурой (кристаллический и рентгеноаморфный), являлись: скорость осаждения элементов, температура подложки, среда, температура и продолжительность их последующего отжига. Температуру подложки ($T_{\text{п}}$) поддерживали или комнатной, или равной 200°C. Сурьму (Sb) осаждали с помощью эффузера (с использованием ячейки Кнудсена), нагретого до температуры 470°C, с постоянной скоростью — 0,3 Å/с. Кобальт (Co) испаряли электронно-лучевым методом. Скорость осаждения Co контролировали с помощью специального датчика плотности парового потока. Для калибровки скорости осаждения Sb при различных температурах подложки и получения необходимой толщины использовались данные резерфордского обратного рассеяния (ROR). Толщину плёнки дополнительно контролировали методом рентгеновской рефлектометрии, а также с помощью кварцевого резонатора. Статистическая величина погрешности при измерении толщины плёнки составляла ± 1 нм.

После осаждения образцы отжигали в вакууме или в атмосфере азота. Отжиг образцов проводился на установке ВУП-5 в вакууме ($\cong 10^{-3}$ Па) в интервале температур 100–700°C с продолжительностью выдержки 30 с, 0,5 и 1 час. Отжиг в атмосфере азота проводился на установке скоростной термической обработки AST SHS 10 в

интервале температур 300–700°C в течение 30 с (при нормальном атмосферном давлении). С целью определения термической стабильности плёнок Co–Sb были проведены длительные (от 2 до 5 часов) отжиги в вакууме.

Для исследования фазового состава и структуры плёнок в работе использован комплекс методов физического материаловедения: рентгеноструктурный фазовый анализ — метод Дебая–Шеррера с фотографической регистрацией рентгеновских лучей на установке УРС-55 (излучение $\lambda_{K\alpha}\beta$ -Co, время экспозиции до 30 час), съёмка на дифрактометрах ДРОН УМ-1 (излучение $\lambda_{K\alpha}\beta$ -Fe) и Rigaku Ultima IV (излучение $\lambda_{K\alpha}$ -Cu). Съёмка проводилась в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 80° с шагом $0,02^\circ$ и временем выдержки в одной точке 2 с. Химический состав определяли методом резерфордовского обратного рассеяния с точностью ± 1 ат.%, используя ионы He^+ с энергией 1,7 МэВ. По интенсивности энергетической линии Sb на спектрах РОР определяли концентрацию сурьмы. Послойный химический анализ проводили методом масс-спектрометрии вторичных нейтронов на приборе Specs INA-X. Для исследования морфологии поверхности наноразмерных плёнок использовали растровую электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Плёнки исследуемых составов CoSb_x (30 нм) ($1,88 \leq x \leq 4,2$) (65–81 ат.% Sb), осаждённые на подложку при комнатной температуре, находятся в рентгеноаморфном состоянии, наличие которого подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, а именно, отсутствием дифракционных максимумов на дифрактограммах (рис. 1). Нагрев рентгеноаморфных плёнок в интервале температур $\cong 140$ – 200°C приводит к их кристаллизации (рис. 1, 2).

Процесс перехода в кристаллическое состояние в плёнках CoSb_x (30 нм) ($2,68 \leq x \leq 4,1$) сопровождается скачкообразным увеличением удельного электросопротивления (рис. 3). С помощью рентгеноструктурного фазового анализа и резистометрии установлено, что температурный интервал кристаллизации исследуемых плёнок с увеличением содержания Sb смещается в сторону более высоких температур и составляет 140 – 200°C (рис. 4).

Электрофизические свойства плёнок зависят от их химического и фазового состава. Фазовый состав в плёнках влияет на температурную зависимость электросопротивления $R(T)$. В плёнке $\text{CoSb}_{3,0}$ после кристаллизации из рентгеноаморфного состояния зависимость $R(T)$ имеет полупроводниковый характер, где преобладает ионный тип проводимости (рис. 3). В плёнке $\text{CoSb}_{3,5}$ с избыточным содержанием сурьмы (более 75 ат.% Sb) температурная зависимость электросопротивления имеет вид, характерный для металлов.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что после кристаллизации рентгеноаморфных плёнок однофазный состав, отвечающий скуттерудиту CoSb_3 , наблюдается в более широком концентрационном интервале — 75–80 ат. % Sb. При этом бóльшие значения параметра решётки a фазы CoSb_3 по сравнению с материалом в массивном состоянии говорят о том, что атомы избыточной сурьмы занимают пустоты в элементарной кристаллической ячейке

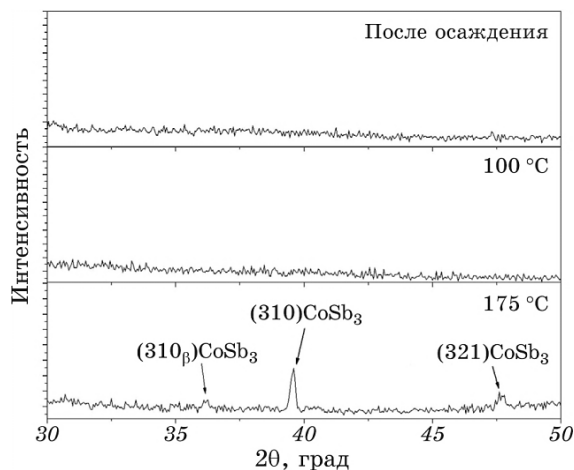


Рис. 1. Дифрактограммы плёнки $\text{CoSb}_{3.5}$ после осаждения при $T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$ и после нагрева ($\lambda_{\text{K}\alpha}\beta\text{-Fe}$).

Fig. 1. X-ray patterns of $\text{CoSb}_{3.5}$ film after deposition on substrate at room temperature and after heating ($\lambda_{\text{K}\alpha}\beta\text{-Fe}$).

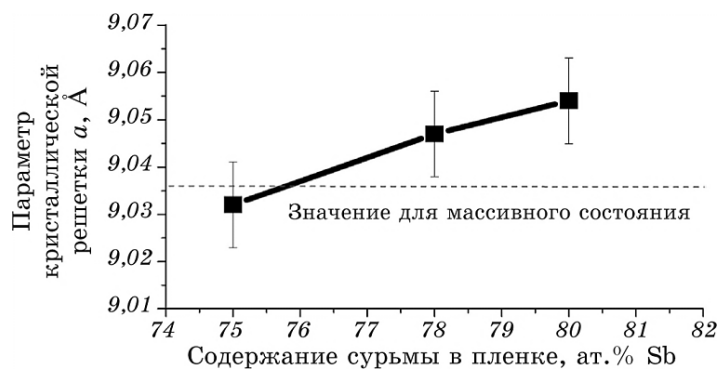


Рис. 2. Изменение параметра решётки a фазы CoSb_3 после осаждения плёнок Co–Sb при температуре подложки 200°C .

Fig. 2. Changing of lattice parameter a of CoSb_3 phase after deposition of Co–Sb films on substrate at 200°C .

(рис. 2). Эти результаты свидетельствуют о расширении области существования скуттерудита CoSb_3 на 5 ат.% (75–80 ат.% Sb) в плёнках по сравнению с массивным состоянием (табл. 1).

При увеличении температуры подложки до 200°C в плёнках Co–Sb образуется кристаллическое состояние, и закономерности формирования фазового состава определяются последовательностью превращений, которая аналогична диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co–Sb с образованием фазы CoSb_3 при $\cong 75$ ат.% Sb.

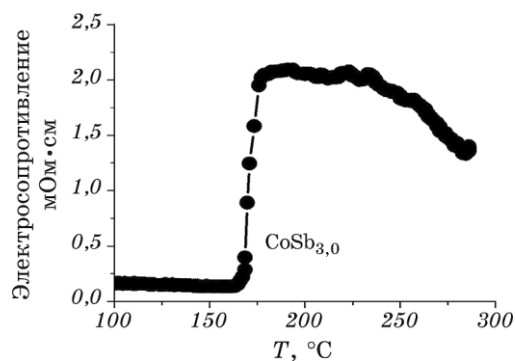


Рис. 3. Зависимость электросопротивления плёнки $\text{CoSb}_{3,0}$ от температуры нагрева ($T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$).

Fig. 3. Dependence of $\text{CoSb}_{3,0}$ film resistivity on heating temperature (deposition at $T_{\text{substr}} = 20^\circ\text{C}$).

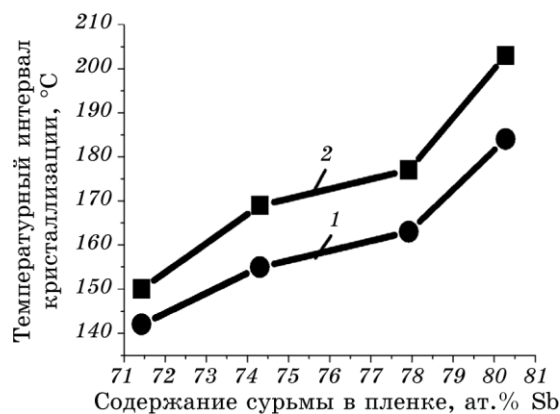


Рис. 4. Влияние содержания Sb на интервал кристаллизации плёнок Co–Sb; 1 — начало кристаллизации, 2 — конец кристаллизации.

Fig. 4. Influence of Sb concentration on crystallization range of films Co–Sb; 1—start of crystallization, 2—ending of crystallization.

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав после нагрева рентгеноаморфных плёнок Co–Sb (30 нм) ($2,4 \leq x \leq 4,1$) (72–80 ат. % Sb).

TABLE 1. Phase composition after heating of roentgenoamorphous Co–Sb films (30 nm) ($2.4 \leq x \leq 4.1$) (72–80 at. % Sb).

T, °C	Концентрация Sb в плёнке C_{Sb} , ат. %			
	72	75	78	80
Фазовый состав наноразмерных плёнок Co–Sb после нагрева				
100	Рентгеноаморфное состояние			
200	CoSb ₃ + CoSb ₂	CoSb ₃	CoSb ₃	CoSb ₃
Фазовый состав материала Co–Sb в массивном состоянии после нагрева				
200	CoSb ₃ + CoSb ₂	CoSb ₃	CoSb ₃ + Sb	CoSb ₃ + Sb

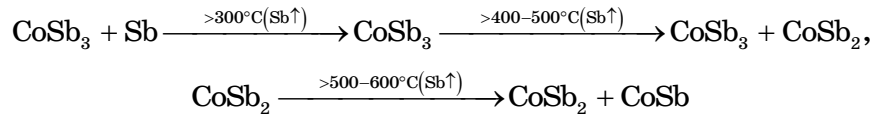
Таким образом, изменение температуры подложки при осаждении наноразмерных плёнок Co–Sb в концентрационном интервале 65–81 ат. % Sb позволяет регулировать структурно-фазовое состояние. Осаждение на подложки при комнатной температуре приводит к формированию рентгеноаморфного состояния с расширенной областью существования фазы CoSb₃ (75–80 ат. % Sb) после кристаллизации по сравнению с массивным состоянием (75 ат. % Sb) [9].

Установлено, что плёнки состава CoSb₃ термостабильны до $\cong 300^\circ\text{C}$ [10]. Отжиги при более высоких температурах приводят к изменению фазового состава и структуры исследуемых плёнок. При повышении температуры отжига в вакууме выше $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в плёнке CoSb_{3,0} (75 ат. % Sb) состава скуттерудита CoSb₃ происходит изменение фазового состава — появляются рефлексы CoSb₂ и растёт отношение интенсивностей $I(210)\text{CoSb}_2/I(310)\text{CoSb}_3$ дифракционных максимумов (рис. 5) при отсутствии текстуры [11]. Эти результаты свидетельствуют об увеличении количества фазы CoSb₂ при одновременном уменьшении фазы CoSb₃, что связано с процессом сублимации атомов сурьмы из кристаллической решётки скуттерудита CoSb₃.

Результаты послойного химического анализа (рис. 6) и резерфордского обратного рассеяния (рис. 7) показывают уменьшение содержания сурьмы в плёнках Co–Sb после отжигов как в вакууме, так и в атмосфере азота. Однако кинетика процесса испарения сурьмы зависит от газовой среды и условий отжига. Так, например, концентрационный уровень сурьмы в плёнках состава скуттерудита после отжига в атмосфере азота выше по сравнению с отжигом в вакууме (рис. 6). Это подтверждается также результатами исследований с помощью метода POP концентрационных изменений состава плёнок Co–Sb, отожжённых в разных газовых средах. На спектрах POP плёнок с избытком сурьмы можно видеть, что скорость

уменьшения концентрации сурьмы после отжига в атмосфере азота меньше, чем после отжига в вакууме (рис. 7).

Это связано с сублимацией сурьмы при отжигах выше 300°C, как в вакууме, так и в атмосфере азота, что отражается в изменении фазового состава и структуры по схемам



вследствие растущей с увеличением температуры отжига способности атомов Sb к сублимации из антимонидов кобальта — CoSb₂ и

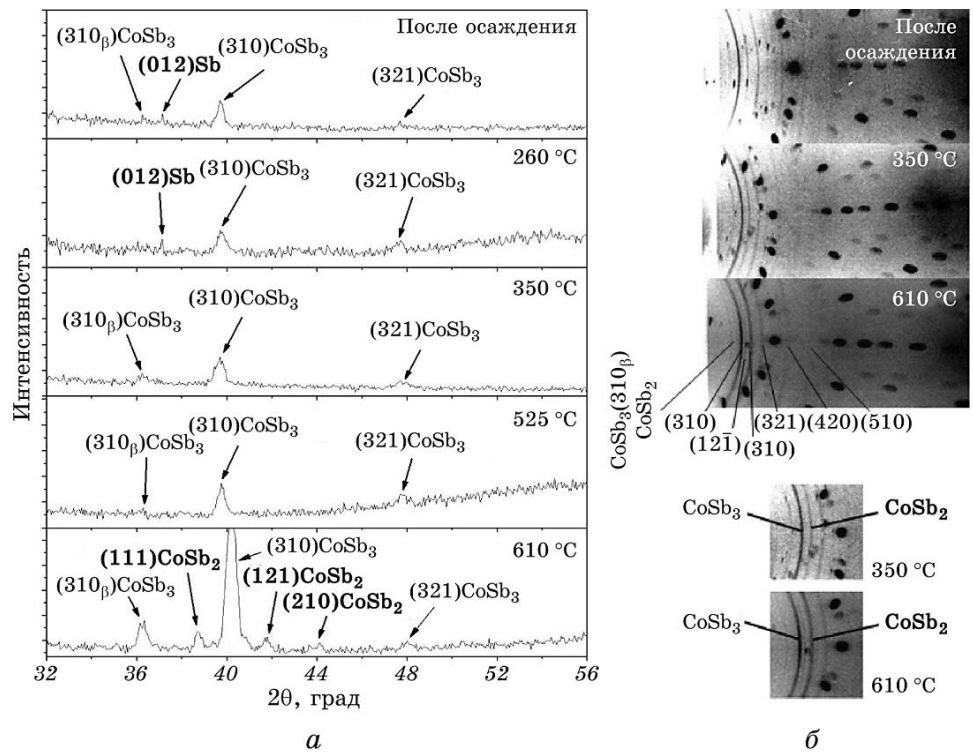


Рис. 5. Дифрактограммы плёнки CoSb_{3,3} (30 нм) (а) и дебаеграммы плёнки CoSb_{2,9} (30 нм) (б) после осаждения на подложку при температуре 200°C и после отжига в вакууме в интервале температур 260–610°C в течение 30 мин.

Fig. 5. Diffractograms of CoSb_{3,3} film (30 nm) (a) and Debye powder patterns of CoSb_{2,9} film (30 nm) (b) after deposition on the substrate at temperature of 200°C and after annealing in vacuum in the temperature range 260–610°C for 30 min.

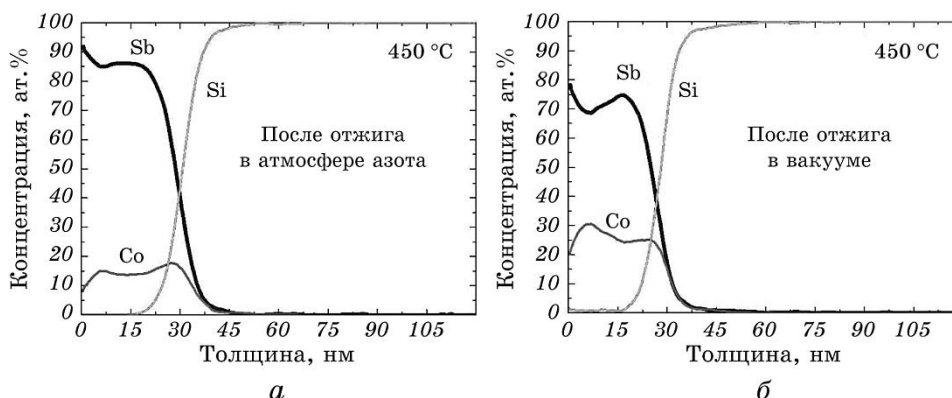


Рис. 6. Послойные распределения элементов в образце CoSb_3 (30 нм)/ SiO_2 (100 нм)/ $\text{Si}(001)$, осаждённом при $T_{\text{п}} = 200^\circ\text{C}$, после отжига при температуре 450°C в атмосфере азота (а) и в вакууме (б).

Fig. 6. Layered distributions of elements in CoSb_3 (30 nm)/ SiO_2 (100 nm)/ $\text{Si}(001)$ film after annealing at 450°C in nitrogen atmosphere (а) and vacuum (б) (deposition at $T_{\text{substr}} = 200^\circ\text{C}$).

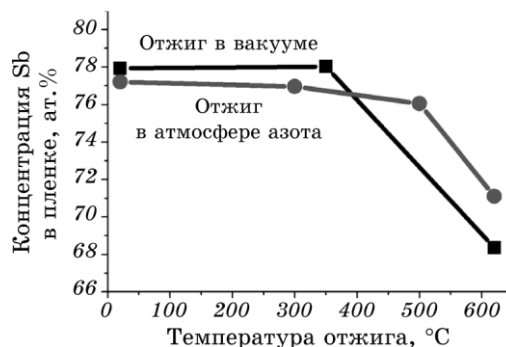


Рис. 7. Изменения концентрации сурьмы при отжигах в вакууме (■) плёнки $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 ат.% Sb) и в атмосфере азота (●) плёнки $\text{CoSb}_{3,4}$ (77 ат.% Sb), осаждённых при $T_{\text{подл}} = 20^\circ\text{C}$.

Fig. 7. Changes in the concentration of antimony in the films: $\text{CoSb}_{3,5}$ (78 at.% Sb) annealed in vacuum (■) and $\text{CoSb}_{3,4}$ (77 at.% Sb) annealed in nitrogen atmosphere (●) (deposition at $T_{\text{substr}} = 20^\circ\text{C}$).

CoSb_3 как из рентгеноаморфного, так и из кристаллического состояний. При отжиге плёнок в атмосфере азота процесс испарения сурьмы происходит медленнее, чем при отжиге в вакууме.

Эти различия подтверждаются и результатами атомно-силовой микроскопии. На снимках (рис. 8) видны структурные отличия в плёнках, отожжённых в различных средах. После отжига в ваку-

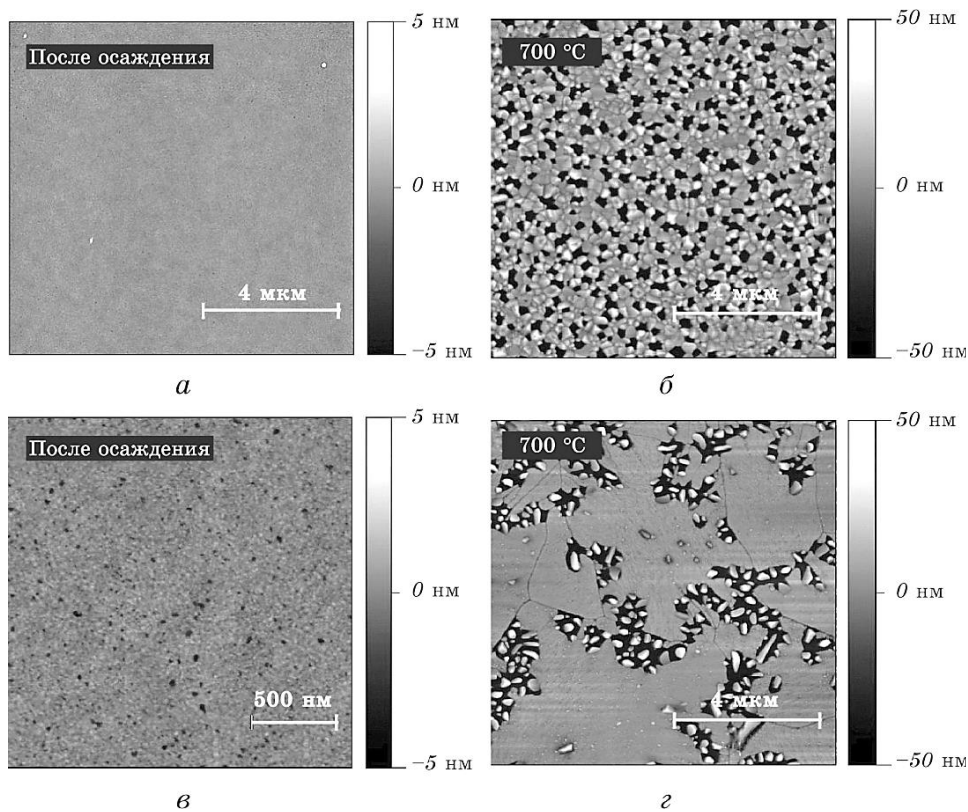


Рис. 8. АСМ-изображения поверхности плёнок: $\text{CoSb}_{4,1}$ после осаждения при $T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$ (а) и после отжига в вакууме (б); $\text{CoSb}_{3,1}$ после осаждения при $T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$ (в) и после отжига в атмосфере азота (г).

Fig. 8. AFM-images of surface of the films: $\text{CoSb}_{4,1}$ after deposition at $T_{\text{substr}} = 20^\circ\text{C}$ (a) and after annealing in vacuum (б); $\text{CoSb}_{3,1}$ after deposition at $T_{\text{substr}} = 20^\circ\text{C}$ (в) and after annealing in nitrogen atmosphere (г).

уме наблюдается бóльшая пористость плёнки $\text{CoSb}_{3,5}$, чем после термической обработки в атмосфере азота. Можно предположить, что это связано с большим давлением при отжиге в атмосфере азота, которое препятствует свободному испарению сурьмы из объёма плёнки, как это происходит при отжиге в вакууме.

Более интенсивный процесс испарения сурьмы при отжигах из рентгеноаморфных плёнок, чем из кристаллических плёнок, проявляется в том, что значение энергии активации этого процесса из рентгеноаморфных плёнок с ближним порядком атомов E_a в $\cong 2-3$ раза меньше, чем из кристаллических, где необходимы бóльшие значения энергии для разрыва химических связей дальнего порядка (рис. 9). Кроме того, значение E_a для кристаллических плёнок с



Рис. 9. Изменение энергии активации сублимации Sb в плёнках Co–Sb при отжигах в вакууме и в атмосфере азота.

Fig. 9. Dependence of activation energy of Sb sublimation process at annealing in vacuum and nitrogen atmosphere on relative Sb content in the Co–Sb film.

избытком сурьмы возрастает с увеличением концентрации Sb. Возможно, это связано с тем, что Sb имеет тенденцию к образованию дополнительно молекулярных кластеров Sb_2 и Sb_4 , для разрыва связей которых необходимы большие значения энергии. Подобные эффекты наблюдали авторы [12, 13].

Таким образом, механизмы сублимации в плёнках Co–Sb зависят от их структурного состояния и условий термической обработки (газовой среды и технологических параметров). При отжиге рентгеноаморфных плёнок сурьма частично сублимирует уже в процессе формирования кристаллической решётки, в то время как при отжиге кристаллических плёнок после разрыва химических связей Sb сначала диффундирует к границам зёрен, а затем оттуда сублимирует.

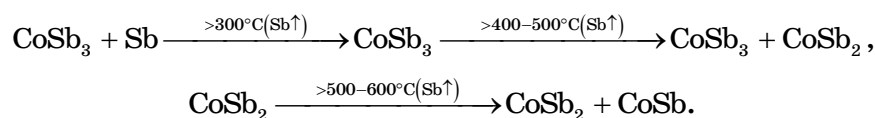
4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при осаждении плёнок Co–Sb на подложки при комнатной температуре в плёнках формируется рентгеноаморфное состояние. При дальнейшем нагреве, после кристаллизации, область существования скуттерудита расширяется до 75–80 ат.% Sb. В массивном состоянии эта фаза наблюдается только при 75 ат.% Sb.

2. При увеличении температуры подложки до 200°C в плёнках Co–Sb в интервале концентраций 65–81 ат.% Sb формируется кристал-

лическое состояние, и закономерности формирования фазового состава характеризуются последовательностью превращений, которая соответствует диаграмме фазового равновесия для массивного состояния системы Co–Sb.

3. Установлено, что плёнки состава скуттерудита термически стабильны до $\cong 300^\circ\text{C}$. Термическая обработка плёнок Co–Sb с концентрацией Sb от 65 ат. % до 81 ат. % как в вакууме, так и в атмосфере азота при температурах выше 300°C приводит к протеканию фазовых превращений и изменению структуры по следующим схемам:



4. Показано, что влияние среды отжига (вакуум или атмосфера азота) на плёнках Co–Sb проявляется в более интенсивном процессе сублимации сурьмы при отжиге в вакууме.

Повышение коэффициента термоэлектрической эффективности ZT связывают с легированием наноразмерных плёнок Co–Sb такими химическими элементами, как Fe, Yb, Li, Eu, La, Ce, Ba, с целью образования структуры, которая может ещё лучше проводить электрический ток и плохо — тепло, что позволит уменьшить фононную составляющую теплопроводности и в разы повысить коэффициент термоэлектрической эффективности ZT . «Гремящие» легирующие элементы размещаются в пустотах кристаллической решётки — атомных полиэдров большого размера. Это обеспечивает эффективное рассеяние фононов, что в свою очередь приводит к уменьшению теплопроводности без существенного влияния на электропроводность, поскольку взаимодействие между фононами и атомами скуттерудитного каркаса имеет преимущественно ионный характер и обеспечивается ковалентно связанным каркасом с малой полярностью химических связей [14–17].

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики поверхности и границ раздела технического университета г. Хемниц (Германия), в том числе заведующему кафедрой профессору М. Альбрехту и доктору Г. Беддис за изготовление образцов, помощь в проведении исследований и обсуждении результатов. Эта работа была финансово поддержана немецкой организацией по научному обмену (DAAD) в рамках программы имени Л. Эйлера (гранты № 08/01145 и № 50744282).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе, *Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников* (Москва–Ленинград: Изд-во АН СССР: 1950).

2. А. О. Епремян, В. М. Арутюнян, А. И. Ваганян, *Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология*, № 5: 7 (2005).
3. А. В. Шевельков, *Успехи химии*, **77**, № 1: 3 (2008).
4. M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, and H. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, No. 2: 201 (1995).
5. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D. M. Rowe) (Boca Raton: CRC Press: 1995), p. 407.
6. Д. М. Фреїк, М. О. Галушчак, О. С. Криницький, О. М. Матківський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **14**, № 2: 300 (2013).
7. X. J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou, and Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 242101 (2005).
8. J. Sommerlatte, K. Nielsch, and H. Böttner, *Physik Journal*, **6**, No. 5: 35 (2007).
9. D. Zhao, Ch. Tian, Y. Liu, Ch. Zhan, and L. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).
10. Ю. Н. Макогон, Е. П. Павлова, С. И. Сидоренко, Д. Беке, А. Чик, Р. А. Шкарбань, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 12: 1621 (2014).
11. Ю. М. Макогон, С. І. Сидоренко, Р. А. Шкарбань, *Металловедение и термическая обработка металлов*, **77**, № 1: 22 (2016).
12. M. V. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies, N. Jöhrmann, M. Hietschold, D. C. Johnson, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, and M. Albrecht, *J. Alloys Compd.*, **624**: 216 (2015).
13. J. C. Caylor, A. M. Stacy, and B. Bloom, *18th International Conference on Thermoelectrics (Aug. 29–Sept. 2, 1999, Baltimore)*, p. 657.
14. N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple, S. Dordevic, D. N. Basov, F. Freibert, T. W. Darling, A. Migliori, B. C. Chakoumakos, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4608 (2000).
15. G. A. Lamberton Jr., S. Bhattacharya, R. T. Littleton IV, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, and G. S. Nolas, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 4: 598 (2002).
16. J. Y. Peng, P. N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, and T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.*, **104**: 053710 (2008).
17. A. Harnwungmounga, K. Kurosakia, Y. Ohishia, H. Muta, and Sh. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **509**: 1084 (2011).

REFERENCES

1. A. F. Ioffe, *Energeticheskie Osnovy Termoelektricheskikh Batarey iz Poluprovodnikov* [Energy Bases of Thermoelectric Batteries from Semiconductors] (Moscow–Leningrad: Izd. AN SSSR: 1950) (in Russian).
2. А. О. Епремян, В. М. Арутюнян, and А. И. Ваганян, *ISJAEЕ Mezhdunarodnyy Nauchnyy Zhurnal Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, No. 5: 7 (2005) (in Russian).
3. А. В. Шевельков, *Uspekhi Khimii*, **77**, No. 1: 3 (2008) (in Russian).
4. M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer, and H. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, No. 2: 201 (1995).
5. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed. D. M. Rowe) (Boca Raton: CRC Press: 1995), p. 407.
6. D. M. Freik, M. O. Galushchak, O. S. Krynytsky, and O. M. Matkivskyi, *Fizyka*

- i Khimiya Tverdoho Tila*, **14**, No. 2: 300 (2013) (in Ukrainian).
7. X. J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou, and Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 242101 (2005).
 8. J. Sommerlatte, K. Nielsch, and H. Böttner, *Physik Journal*, **6**, No. 5: 35 (2007).
 9. D. Zhao, Ch. Tian, Y. Liu, Ch. Zhan, and L. Chen, *J. Alloys Compd.*, **509**: 3166 (2011).
 10. Yu. N. Makogon, E. P. Pavlova, S. I. Sidorenko, D. L. Beke, A. Csik, and R. A. Shkarban, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 12: 1621 (2014) (in Russian).
 11. Yu. M. Makogon, S. I. Sidorenko, and R. A. Shkarban, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, **77**, No. 1: 22 (2016) (in Ukrainian).
 12. M. V. Daniel, C. Brombacher, G. Beddies, N. Jöhrmann, M. Hietschold, D. C. Johnson, Z. Aabdin, N. Peranio, O. Eibl, and M. Albrecht, *J. Alloys Compd.*, **624**: 216 (2015).
 13. J. C. Caylor, A. M. Stacy, and B. Bloom, *18th International Conference on Thermoelectrics (Aug. 29–Sept. 2, 1999, Baltimore)*, p. 657.
 14. N. R. Dilley, E. D. Bauer, M. B. Maple, S. Dordevic, D. N. Basov, F. Freibert, T. W. Darling, A. Migliori, B. C. Chakoumakos, and B. C. Sales, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4608 (2000).
 15. G. A. Lamberton Jr., S. Bhattacharya, R. T. Littleton IV, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, and G. S. Nolas, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, No. 4: 598 (2002).
 16. J. Y. Peng, P. N. Alboni, J. He, B. Zhang, Z. Su, T. Holgate, N. Gothard, and T. M. Tritt, *J. Appl. Phys.*, **104**: 053710 (2008).
 17. A. Harnwungmounga, K. Kurosakia, Y. Ohishia, H. Muta, and Sh. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **509**: 1084 (2011).