Формирование тонких пленок Mn_4Si_7 на различных подложках методом магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения

В.В. Клечковская[1], А.С. Рысбаев[2], Т.С. Камилов[2], И.Р. Бекпулатов[*,2], Б.Д. Игамов[2], И.Х. Турапов[2]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский просп., 59, 119333, Москва, Россия
[2]Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан

Получена 05.07.2021

* Corresponding author: e-mail bekpulatov85@rambler.ru, Phone: +99897 755-77-64

В работе методами магнетронного и лазерного распыления объемного силицида марганца Mn_4Si_7 на поверхности различных подложек (Si, SiO_2, ситалл и слюда) выращены тонкие пленки Mn_4Si_7, определены оптимальные режимы формирования пленок, обеспечивающих высокие значения термоэлектрических характеристик. Кроме того, исследована морфология поверхности, кристаллическая структура и элементный состав полученных пленок. Установлено, что термоэдс пленок высшего силицида марганца при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что объясняется селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. Также показано, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки высшего силицида марганца, выращенные на подложке из слюды, что связано с низкой удельной теплопроводностью слюды. Пленки на SiO_2 имеют меньший коэффициент преобразования, однако они обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и поэтому они могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона.

Ключевые слова: пленки высшего силицида марганца (ВСМ), магнетронное распыление, лазерное нанесение пленок, удельное сопротивление, коэффициент термоэдс, морфология поверхности

In this work, thin films of Mn_4Si_7 were grown by the methods of magnetron and laser sputtering of bulk manganese silicide Mn_4Si_7 on the surface of various substrates (Si, SiO_2, sitall, and mica), the optimal modes of film formation were determined, which ensure high values of thermoelectric characteristics. In addition, the surface morphology, crystal structure, and elemental composition of the obtained films were investigated. It was found that the thermoelectric power of films of higher manganese silicide during the transition from the amorphous state to the nanocrystalline state increases, which is explained by the selective scattering of charge carriers at the boundaries of nanoclusters. It was also shown that the highest conversion coefficient is possessed by higher manganese silicide films grown on a mica substrate, which is associated with the low thermal conductivity of mica. Films on SiO_2 have a lower conversion coefficient, but they have a high speed of response, and films on mica and sitall have a high sensitivity, and therefore they can be used in detectors of thermal radiation of IR waves.

Keywords: films of higher manganese silicide (HMS), magnetron sputtering, laser deposition of films, resistivity, thermoelectric force, thermoelectric coefficient, surface morphology.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v23i3.263

I. Введение

Получение и преобразование энергии является одним из важнейших направлений деятельности современной цивилизации [1]. Большое внимание привлекают твердотельные термоэлектрические преобразователи, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для масштабных промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенно повысить их эффективность, что, в первую очередь, связано с увеличением эффективности термоэлектрических материалов [2-9].

Из всех представляющих интерес для термоэлектричества соединений кремния можно выделить моносилицид кобальта (CoSi), дисилицид железа ($FeSi_2$), высший силицид марганца ($MnSi_{1,7}$) и твердые растворы на основе соединений Mg_2X (X = Si, Ge, Sn). Одним из перспективных путей повышения термоэлектрической эффективности считается наноструктурирование [10-12]. Высший силицид марганца (ВСМ), Mn_4Si_7, обладает в нелегированном состоянии достаточно высокой термоэлектрической эффективностью с *p*-типом проводимости.

Целью данной работы является исследование формирования тонких пленок ВСМ Mn_4Si_7 на различных подложках методами магнетронного распыления и импульсного лазерного осаждения.

II. Методика и материалы

Пленки Mn_4Si_7 получены магнетронным распылением монокристалла ВСМ, выращенного методом Брижмента на установке магнетронного распыления EPOS-PVD-DESK-PRO. Исследованы морфология поверхности, кристаллическая структура и элементный состав пленок методами электронной микроскопии и дифракции отраженных электронов. Транспортные свойства пленок исследовали в процессе термического отжига в вакууме или на воздухе. При этом измеряли термоэдс *S* и электросопротивление *R* [13, 14].

Пленки Mn_4Si_7 также были получены и методом импульсного лазерного осаждения. На установке ВУП-5 в вакууме ~10^{-4} Ра с помощью импульсного лазерного излучения, получаемого от лазера ЛТИ-403, проводили распыление кристалла ВСМ, закрепленного на вращающуюся мишень. В ЛТИ-403 в качестве активного элемента используется алюмо-иттриевый гранат с добавкой неодима АИГ:Nd^{3+}. Оптическая накачка монокристаллов АИГ:Nd^{3+} осуществляется лампой типа ИНП 5/50А с ксеноновым наполнителем. Рабочие характеристики ЛТИ-403 следующие: длина волны λ=1.064 мкм и 0.532 мкм; длительность импульса на полувысоте 20–50 нс; частота повторения 10–50 Гц; энергия лазерного излучения на длине волны λ=1.064 мкм 0.3–0.4 Дж и 0.02–0.1 Дж на длине волны 0.532 мкм; энергетическая расходимость излучения не более 3 м·рад (неточность энергии импульсов 3–5%).

Существующие в настоящие время методы осаждения тонких пленок с использованием низкотемпературной плазмы и ионного облучения дают возможность получать плёнки различных материалов (в том числе многокомпонентных, тугоплавких материалов), которые практически невозможно получить термовакуумным методом [15].

Одним из важнейших отличий ионно-плазменного нанесения от термовакуумного является высокая энергия распыленных частиц. Эти частицы по сравнению с испарением с энергий 0.15 эВ при $T_{исп}$~2000 K, обладают энергией ~4–5 эВ, что позволяет осаждающимся частицам частично внедряться в подложку, обеспечивая высокую адгезию плёнки с подложкой [16].

III. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В поликристаллическом состоянии размеры кристаллитов значительно превышают характерные длины свободных пробегов носителей, возможно, поэтому вклад размерных эффектов в увеличение *S* исчезает. В этом случае основное рассеяние носителей происходит внутри кристаллитов, а не на границах, что приводит к уменьшению доли селективного рассеяния носителей заряда и к уменьшению термоэдс [17].

Пленки Mn_4Si_7 осаждали на предварительно окисленную при температуре 1200°С подложку кремния. Толщина слоя SiO_2 была ~0.50 мкм.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

Пленки Mn_4Si_7 также осаждали на подложки из ситалла типа СТ-50-1 и на подложки из слюды толщиной ~10 мкм.

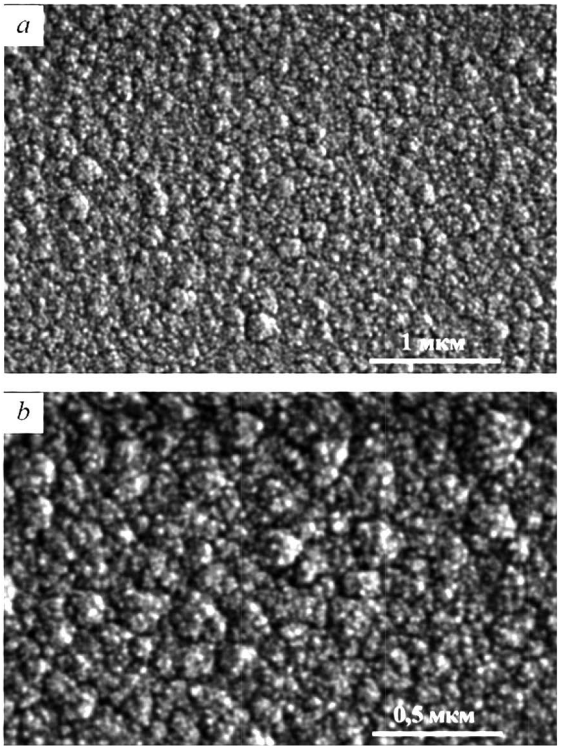


Рисунок 1. Структура пленки ВСМ на слюдяной подложке в различных масштабах.

На рис. 1 приведены микрофотографии строения пленки Mn_4Si_7, полученной на поверхности слюды (рис. 1 *а* и *б*). Они показывают, что поверхность Mn_4Si_7 пленки имеет мелкозернистую однородную структуру, что говорит о достаточной гладкости полученной пленки.

Сравнение термоэлектрических свойств полученных пленок Mn_4Si_7 показало, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки ВСМ, выращенные на подлож-ке из слюды, что объясняется низкой удельной теплопроводностью слюды $\kappa = 0.14$ Вт/м·К. Пленки на SiO_2 имели меньший коэффициент преобразования, т.к. у них $\kappa = 10$ Вт/м·К. ВСМ пленки на SiO_2 обладают высоким быстро-действием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона [18-21].

Рассмотрим пленки ВСМ Mn_4Si_7, полученные методом импульсного лазерного осаждения.

Распыление проводилось при плотности энергии 3.18 Дж/см^2 с длиной волны λ=1.06 мкм. Длительность импульсов составляла τ = 20 нс, время распыления t = 60 мин. Во время осаждения пленки ВСМ мишень и подложка равномерно вращались. Температурные зависимости термоэдс S пленки ВСМ толщиной d=0.5 мкм без отжига и после отжига при 400°С в течение 20 мин приведены на (рис. 2, без отжига) и (рис. 3, после отжига).

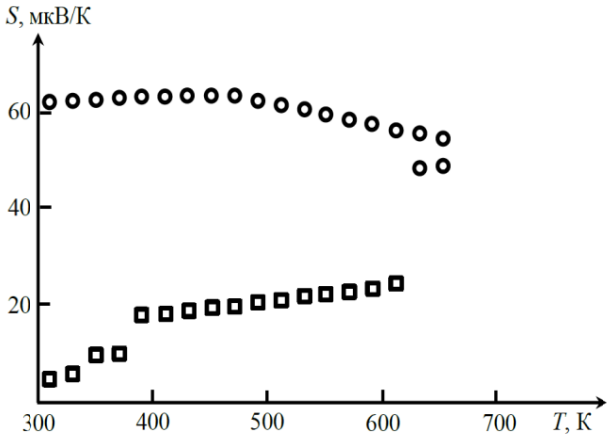


Рисунок 2. Температурные зависимости термоэдс пленки ВСМ толщиной d = 0.5 мкм, полученной на SiO_2/Si подложке без отжига: нагрев (нижняя кривая), охлаждение (верхняя кривая).

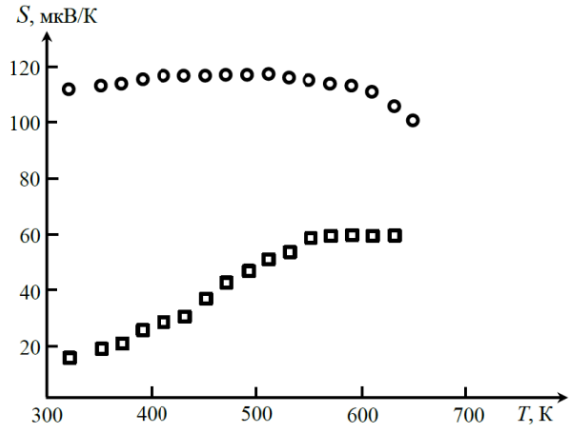


Рисунок 3. Температурные зависимости термоэдс пленки ВСМ толщиной d = 0.5 мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°С в течение 20 мин, нагрев (нижняя кривая), охлаждение (верхняя кривая).

Видно, что после отжига термоэдс S плёнки ВСМ возрастает почти в 2 раза и достигает 120

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

мкВ/К. Вероятно, это связано с существенным уплотнением и образованием нанокристаллических включений. Подтверждением данного предположения является резкое возрастание удельного сопротивления ρ после отжига при 400°С (рис. 4) по сравнению со значениями до отжига (рис. 5).

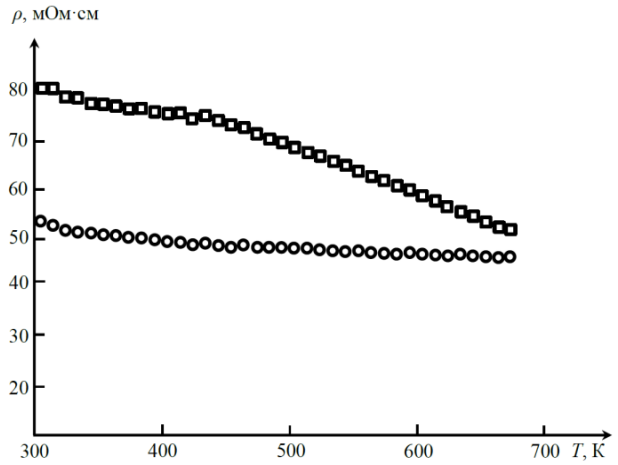


Рисунок 4. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки ВСМ толщиной *d*= 0.5 мкм, полученной на SiO_2/Si подложке после отжига при 400°С в течение 20 мин, нагрев (верхняя кривая), охлаждение (нижняя кривая).

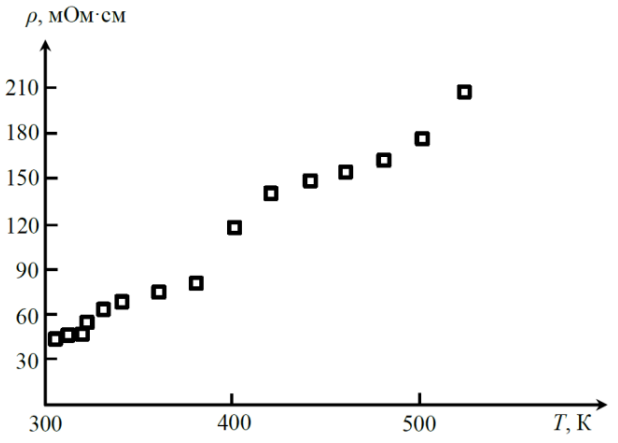


Рисунок 5. Температурные зависимости удельного сопротивления (ρ) пленки ВСМ толщиной *d* = 0.5 мкм, полученной на SiO_2 /Si подложке без отжига.

IV. Заключение

Таким образом, термоэдс пленки ВСМ при переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое увеличивается, что связано с селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокластеров. При переходе из нанокристаллического в поликристаллическое состояние термоэдс уменьшается.

Показано, что наибольшим коэффициентом преобразования обладают пленки ВСМ, выращенные на подложке из слюды, что объясняется низкой удельной теплопроводностью слюды к = 0.14 Вт/м·К. Пленки на SiO_2 имели меньший коэффициент преобразования, т.к. у них к = 10 Вт/м·К. ВСМ пленки на SiO_2 обладают высоким быстродействием, а пленки на слюде и ситалле имеют высокую чувствительность и могут быть использованы в приемниках теплового излучения волн ИК диапазона.

Авторы считают своим долгом указать на неоценимый вклад, внесенный проф. Рысбаевым при проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов и очень благодарны ему.

Метаданные

Formation of thin films of Mn_4Si_7 on the surface of various substrates by the methods of magnetron sputtering and impulse laser precipitation

V.V. Klechkovskaya[1], A.S. Rysbaev[2], T.S. Kamilov[2], I.R. Bekpulatov[2], B.D. Igamov[2], I.Kh. Turapov[2]

[1]Institute of Kristallografii named by A.V. Shubnikov, FNIC «Kristallografiya i Fotonika» RAN, Leninskiy avenue, 59, 119333, Moscow, Russia
[2]Tashkent State Technical University named by Islam Karimov, University str., 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

In this work, thin films of Mn_4Si_7 were grown by the methods of magnetron and laser sputtering of bulk manganese silicide Mn_4Si_7 on the surface of various substrates (Si, SiO_2, sitall, and mica), the optimal modes of film formation were determined, which ensure high values of thermoelectric characteristics. In addition, the surface morphology, crystal structure, and elemental composition of the obtained films were investigated. It was found that the thermoelectric power of films of higher manganese silicide during the transition from the amorphous state to the nanocrystalline state increases, which is explained by the selective scattering of charge carriers at the boundaries of nanoclusters. It was also shown that the highest conversion coefficient is possessed by higher manganese silicide films grown on a mica substrate, which is associated with the low thermal conductivity of mica. Films on SiO_2 have a lower conversion coefficient, but

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

they have a high speed of response, and films on mica and sitall have a high sensitivity, and therefore they can be used in detectors of thermal radiation of IR waves.

Keywords: films of higher manganese silicide (HMS), magnetron sputtering, laser deposition of films, resistivity, thermoelectric force, thermoelectric coefficient, surface morphology

Литература (References)

[1] V.S. Kuznetsova, S.V. Novikov, C.K. Nichenametla, J. Calvo, M. Wagner-Reetz. Semiconductors **53**. No.6, 775-779 (2019). Doi:10.1134/S106378261906 0101.
[2] S. Ranganathan, M. Heimendahl. Journal of Materials Science **16**, 2401-2404 (1981).
[3] S.S. Grabchikov. Amorfnyy elektroliticheski osazhdennye metallicheskie splavy (Minsk,:Izd. Tsentr BGU, 2006).
[4] L. Hicks, M. Dresselhaus. Phys. Rev. B **47**, 12727–12731 (1993).
[5] A.I. Hochbaum, R. Chen, R. Delgado, et al. Nature **451**, No.7175, 163–167 (2008). Doi:10.1038/nature06381.
[6] M.G. Kanatzidis. Chemistry of Materials **22**, No.3, 648-659 (2010). Doi:10.1021/cm902195j.
[7] Z. Iqbal, A. Webb, S. Veprek. Applied Physics Letters **36**, No.2, 163-165 (1980).
[8] J. Petermann. Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto Univ.) **69**, No.2, 84–91 (1991).
[9] R. Brahma, K. Ghanashyam. Bulletin of Materials Science **35**, No.4. 551-560 (2012).
[10] A.T. Burkov, A.I. Fedotova, A.A. Kas'yanov, R.I. Panteleev, T. Nakamae. Metody i ustroystva izmereniya termoeds i elektroprovodnosti termoelektricheskikh materialov pri vysokikh temperaturakh. Nauchno-tekhnicheskiy vestnik informatsionnykh tekhnologiy mekhaniki i optiki **15**, No.2, 173-195 (2015).
[11] L.D. Ivanova. Poluchenie termoelektricheskikh materialov na osnove vysshego silitsida margantsa. Neorg. Materialy **47**, No.9, 1065-1070 (2011).
[12] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.K. Zaitsev, H. Reith. Semiconductors **51**, No.6, 689-691 (2017). Doi: 10.1134/S1063782617060094.
[13] A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Khovaylo, J. Schumann. Journal of Alloys and Compounds **691**, 89-94 (2017). Doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.117.
[14] T.S. Kamilov, A.S. Rysbayev, A.I. Kamardin, A.T. Burkov, S.V. Novikov, V.V. Klechkovskaya, A.S. Orekhov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov. Poluchenie tonkikh plenok VSM metodom magnetronnogo raspyleniya. Uzbekskiy Fizicheskiy Zhurnal **21**, No.3, 153-158 (2019).
[15] A.S. Rysbayev, V.V. Klechkovskaya, Sh.Kh. Dzhurayev, T.S. Kamilov, Zh.B. Khuzhaniyazov, B.D. Igamov. Issledovanie elektrofizicheskikh svoystv tonkikh plenok VSM, poluchennykh metodom magnetronnogo raspyleniya. Tezisy Respublikanskoy konferentsii «Sovremennyye Problemy Fiziki Poluprovodnikov 154-156 (2019).
[16] A.S. Orekhov, V.V. Klechkovskaya, Ye.V. Rakova, F.Yu. Solomkin, S.V. Novikov, L.V. Bochkov, G.N. Isachenko. Ustanovlenie vzaimosvyazi mikrostruktury i termoelektricheskikh svoystv kristallov vysshego silitsida margantsa, legirovannykh germaniyem. Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov **51**, No.7, 925-928 (2017).
[17] V.V. Khovaylo, T.A. Korolkov, A.I. Voronin, M.V. Gorshenkov, A.T. Burkov. Journal of Materials Chemistry A **5**, № 7, 3541-3546 (2017). Doi: 10.1039/c6ta09092c
[18] K. Oura, G.V. Lifshits, A.A. Saraninidr. Vvedeniye v Fiziku Poverkhnosti (Moskva, Nauka, 2006).
[19] A. Burkov. Thermoelectrics Handbook. Ed. by D. Rowe (CRC Press, p. 22-1 – 22-12, 2006).
[20] A.V. Sirotkin. Akademicheskaya publitsistika № 12, 62-64 (2018).
[21] T.I. Danilina, P.Ye. Troyan, Yu.V. Sakharov, Yu.S. Zhidik. Doklady TUSUR **20**, No.3, 40-45 (2017). Doi: 10.21293/1818-0442-2017-20-3-40-45.
[22] F.YU. Solomkin, V.K. Zaytsev, S.V. Novikov. ZhTF **83**, No.2, 141-145 (2013). Doi: 10.1134/S1063784213020230.
[23] T.S. Kamilov, V.V. Klechkovskaya, B.Z. Sharipov, I.V. Ernst, V.K. Zaytsev. Elektricheskie i fototermoelektricheskie svoystva geterofaznykh struktur na osnove kremniya i silitsidov margantsa (Tashkent, MERIYUS, 2014).
[24] A.S. Rysbaev, I.R. Bekpulatov, B.D. Igamov, Sh.X. Juraev, A.A. Rysbaev. Eurasian Journal of Physics and Functional Materials **3**, No.3, 254-259 (2019). Doi:10.29317/EJPFM.2019030307.
[25] B.D. Igamov, R.A. Khaydarov, A.I. Kamardin, V.G. Lisitsyn. Tezisy VII-mezhdunarodnoy konferentsii (Tashkent, s.176, 2018).
[26] T.S. Kamilov, A.S. Rysbaev, V.V. Klechkovskaya, A.S. Orekhov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov. Applied Solar Energy **55**, No.6, 380-384 (2019). Doi: 10.3103/S0003701X19060057.

Магнетрон чанглатиш ва импульс лазерли ўстириш усули билан турли тагликларда Mn_4Si_7 юпқа плёнкасини ҳосил қилиш

В.В. Клечковская[1], А.С. Рисбаев[2], Т.С. Камилов[2], И.Р. Бекпулатов[2], Б.Д. Игамов[2], И.Х. Турапов[2]

[1]А.В. Шубников номидаги Кристаллография институти, РФА “Кристаллография ва фотоника” федерал илмий тадқиқот маркази, Ленинский просп., 59, 119333, Москва, Россия
[2]Тошкент давлат техника университети Университет кўчаси 2-уй, 100095, Тошкент, Ўзбекистон

Мазкур ишда магнетрон ва лазерли чанглатиш усулларидан фойдаланиб турли тагликларда (Si, SiO_2, ситалл ва слюда) ҳажмий силицид марганци Mn_4Si_7 юпқа плёнкаси ҳосил бўлишининг оптимал режимлари ва бу плёнкаларнинг юқори термоэлектрик хоссаларига эга бўлиши баён қилинган. Шунинг билан биргаликда ҳосил

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.

қилинган плёнканинг юза морфологияси, кристаллик структураси ва элемент таркиби тадқиқ қилинган. Аниқланишича, марганец олий силициди плёнкасининг аморф ҳолатдан нанокристал ҳолатга ўтиш жараёнида термо эюки ортади, бу нанокластерлар чегарасида заряд ташувчиларнинг селектив тарқалишига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, марганец олий силисиди плёнкалари юқори термоэлектрик ўзгартириш коэффициентига эга эканлиги слюда таглигининг паст иссиқлик ўтказувчанлиги билан боғлиқлиги кўрсатилган. SiO_2 плёнкалари паст термоэлектрик ўзгартириш коэффициентига эга, лекин улар юқори тез таъсир этиш яъни слюда ва ситалл асосидаги плёнкалар юқори сезувчанликка эга ва шунинг учун улар ИҚ диапазонидаги иссиқлик нурланишини қабул қилгичлар сифатида қўлланилиши мумкин.

Калит сўзлар: Mn_4Si_7 юпқа плёнкаси, магнетрон ва лазерли чанглатиш усуллари, солиштирма каршилик, термо эюк коэффициенти, юза морфологияси

©Академия наук Республики Узбекистан, 2021 г.