

## МИКРОАНАЛИЗ ПЛЕНОК SmS, ПОЛУЧЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МИШЕНИ

© 2021 г. Е. Б. Баскаков<sup>1,\*</sup>, В. И. Стрелов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: baskak92@gmail.com

Поступила в редакцию 10.11.2020 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Исследованы тонкие пленки SmS, полученные методом магнетронного распыления мишени SmS состава 1.3Sm : 1S. Проведен микроанализ распыляемой мишени и исследовано распределение элементов в пленке. Показано, что на расстоянии ~13 мм от края пленки при используемом магнетроне и мишени диаметром 40 мм состав напыляемой пленки соответствует составу находящейся над зоной эрозии распыляемой мишени. В остальных областях такого соответствия не наблюдается. Исследована зависимость толщины напыляемой пленки от расстояния до магнетрона. Показано, что равномерная толщина пленки ~0.43 мкм достигается в области, которая находится над зоной эрозии мишени в процессе распыления. В остальных областях пленки наблюдается градиент ее толщины.

DOI: 10.31857/S0023476121060059

### ВВЕДЕНИЕ

Термовольтаический эффект, наиболее ярко проявляющийся в моносulfиде самария (SmS), заключается в возникновении термоэдс в отсутствие градиента температуры [1] и интересен возможностью создания высокоэффективного термоэлектрогенератора (ТЭГ) на его основе [2]. Термовольтаический эффект обнаруживается в объемных образцах монокристаллов [3] и поликристаллов SmS [4], тонких пленках [5, 6] и тонкопленочных структурах на основе SmS [7]. Исследование тонких пленок SmS и процессов их получения является актуальной задачей, так как использование стандартных планарных технологий микроэлектроники для создания ТЭГ на основе SmS имеет ряд преимуществ, среди которых возможность получения генератора малого размера и его дальнейшей интеграции в микроэлектронное устройство.

Тонкие пленки SmS получают различными методами, в частности взрывным испарением порошка SmS [6], импульсным лазерным осаждением [8], ионно-лучевым испарением [9] и магнетронным распылением [5, 10]. Магнетронное распыление имеет ряд особенностей, среди которых широкий диапазон толщин получаемых пленок — от нанометров до микрометров при большой скорости их напыления [11]. Для получения тонких пленок SmS магнетронным распылением осаждаемые материалы можно сочетать в разных комбинациях — одновременное магнетронное распыление SmS и Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [12] или одновременное магнетронное распыление Sm и Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [13], однако данный подход с одновременным распылением мишеней усложняет технологию получения тонких пленок. В этой связи был выбран метод магнетронного распыления мишени SmS состава 1.3Sm : 1S для отработки технологии получения тонких пленок SmS и их исследования.

Существующие модели возникновения термоэдс в SmS не дают однозначного ответа на вопрос о механизме этого явления. В одной из основных моделей примесные ионы Sm расположены неравномерно по объему образца и могут занимать междоузлия [1]. В результате в зоне проводимости появляются дополнительные электроны, которые создают градиент концентрации и соответствующую ему ЭДС.

Цель работы — исследование однородности распределения Sm и S в тонких пленках SmS, полученных путем магнетронного распыления мишени SmS, для их возможного использования в тонкопленочных ТЭГ и уточнение механизма возникновения термоэдс в моносulfиде самария.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе магнетронного распыления мишени SmS, которая является исходным материалом для получения тонких пленок, происходит ее по-



Рис. 1. Мишень 1.3Sm : 1S, используемая для магнетронного распыления.

степенное испарение. Со временем в процессе распыления на поверхности мишени возникает зона эрозии, сформированная плазмой. Для получения пленок требуемого состава (особенно при многократном напылении) необходимо знать, как происходит распыление компонентов мишени, т.е. необходим элементный анализ зоны эрозии двухкомпонентной мишени SmS, так как это дает возможность определить состав материала, распыляемого из локальной области мишени.

Для получения тонких пленок в качестве источника распыляемого вещества использована мишень SmS состава 1.3Sm : 1S диаметром 40 мм (рис. 1), полученная прессованием порошка с последующим отжигом токами высокой частоты. Порошок SmS синтезировали ампульным методом [10, 14]. Указанное соотношение компонентов выбрано из-за необходимости создания повышенной концентрации примесных межузельных ионов самария для улучшения электрофизических свойств получаемых пленок [10, 15].

Элементный анализ мишени SmS проводили в растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol 6000-PLUS JCM в трех областях: в углублении зоны эрозии (область 1), на периферии мишени (область 2), на боковой поверхности зоны эрозии (область 3).

Магнетронное распыление исследуемой мишени проводили в атмосфере аргона при постоянном напряжении 400 В и силе тока 280 мА в течение 30 мин на лабораторной установке вакуумного напыления ВУП-5 с предварительной откачкой до давления  $10^{-3}$  Па. В качестве магнетронной распылительной системы использовали планарный магнетрон со сбалансированным магнитным полем.

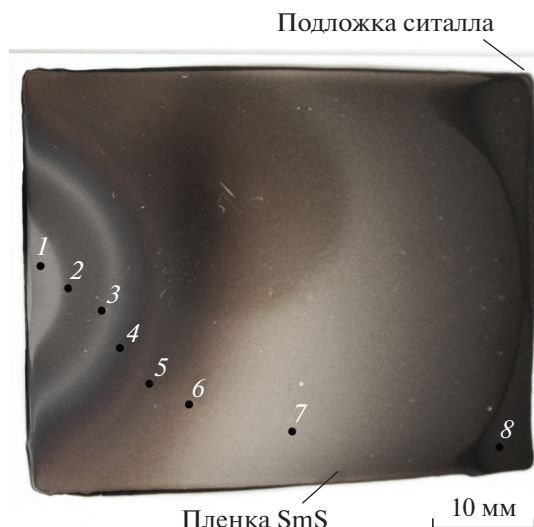


Рис. 2. Пленка SmS, полученная на подложке ситалла распылением мишени 1.3Sm : 1S.

На рис. 2 показана пленка SmS, полученная магнетронным распылением мишени 1.3Sm : 1S на подложке из ситалла марки СТ-50, состоящего из оксидов Mg, Al, Si, Ca, Ti. Точками схематично указаны области 1–8, в которых исследовали элементный состав и определяли толщину пленки. Рентгеноспектральный микроанализ пленки проводили с помощью РЭМ JSM-7401F с анализатором EDAX.

Исследования микроанализа полученной пленки SmS проводили при ускоряющем напряжении 20 кэВ, что соответствует проникновению пучка на глубину от 0.51 до 1.5 мкм. Пробег электронов рассчитывали на основе двухпоточковой модели транспорта заряженных частиц в конденсированном веществе при многократном рассеянии [16].

В процессе напыления пленки подложка была зафиксирована (процесс осуществлялся без вращения подложки) и ориентирована по отношению к магнетрону таким образом, что один ее край, отмеченный точкой 1 (рис. 2), был над центром магнетрона, а другой (точка 8) выходил за периметр корпуса магнетрона. Такое расположение подложки при напылении выбрано с целью нахождения радиального распределения элементов в пленке. Подложка располагалась на расстоянии 75 мм от магнетрона. Выбор расстояния обусловлен технологическими особенностями установки напыления, оно определено как среднее из допустимых 50–100 мм.

Толщину полученной пленки измеряли, получая срез в автоэмиссионном РЭМ FEI Scios с ионной пушкой. Фазовый состав пленки в области 3 (рис. 2) исследован на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD, PANalytical.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты микроанализа мишени показали, что в зоне эрозии соотношение компонентов близко к исходному составу мишени: в углублении – 1.2Sm : 1S, на боковой поверхности – 1.28Sm : 1S. На периферии мишени обнаружено повышенное содержание Sm – 1.9Sm : 1S, предположительно, связанное с тем, что из зоны активного магнетронного разряда Sm попадает на периферийную поверхность мишени в процессе распыления [10]. Проведенный микроанализ также показал, что приповерхностный слой во всех исследуемых точках мишени содержит углерод и кислород. Наличие углерода связано с технологическими особенностями использования диффузионного насоса для получения высокого вакуума, что может привести к ухудшению адгезии пленки к подложке. Кислород, содержащийся в мишени, попадает в технологическом цикле получения как исходного порошка, так и при изготовлении мишени [14]. Также возможно поверхностное окисление мишени ввиду ее пористой структуры [5].

Данные микроанализа пленки SmS представлены на рис. 3. Анализ результатов исследования показывает, что в области пленки, находящейся над центром магнетрона в процессе распыления (области 1–3), наблюдается незначительное преобладание S над Sm. В области 4, находящейся над зоной эрозии мишени в процессе распыления, состав близок к составу мишени – 1.3Sm : 1S. В остальной части пленки Sm преобладает над S. Различные соотношения концентраций Sm и S в разных областях пленки можно объяснить особенностью магнетронного распыления. При распылении мишеней сложного состава распыленные частицы могут быть не только в виде молекулярных образований, но и в виде отдельных атомов и ионов, из которых состоит вещество [11]. При частичной диссоциации распыленных молекул атомы и ионы самария и серы распределяются по высоте разряда пропорционально их мольному содержанию [10], поэтому пленка на подложке может не полностью соответствовать химическому составу мишени. При измеренной в области 8 толщине пленки 0.57 мкм регистрируют элементы, из которых состоит подложка из ситалла (рис. 3).

Проведенный рентгенофазовый анализ пленки в области 3 (рис. 4) показал, что преобладающей фазой является SmS со структурой типа NaCl, с параметром решетки 5.7 Å (Ref. code 98-065-0938), находящаяся в полупроводниковом состоянии [17]. Также обнаружены фазы Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ref. code 98-064-7379) и Sm<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O (Ref. code 98-006-9744), наличие которых обусловлено содержанием кислорода в исходной мишени. Фаза Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S напрямую может попадать в процессе магнетрон-



Рис. 3. Содержание элементов в исследуемой пленке SmS.

ного распыления в пленку из мишени, так как в процессе ампульного синтеза мишени используется порошок, в котором присутствует указанная фаза [10]. Присутствие Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S в исходной мишени также объясняет синтез фазы Sm<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O в процессе магнетронного распыления. Из-за наличия фазы Sm<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O в области 3 S незначительно преобладает над Sm, что согласуется с данными микроанализа указанной области. Обнаруженные оксисульфидные фазы являются нежелательными примесями в тонких пленках при создании на их основе ТЭГ. Это обусловлено прежде всего тем, что только для полупроводниковой фазы SmS обнаружен термовольтаический эффект. К уменьшению термоэлектрогенерации приводит и то, что наличие данных фаз увеличивает внутреннее

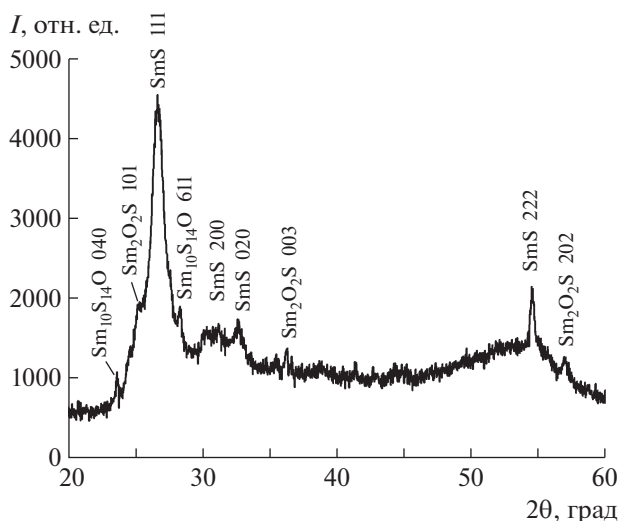


Рис. 4. Дифрактограмма тонкой пленки SmS, полученная в процессе магнетронного напыления.

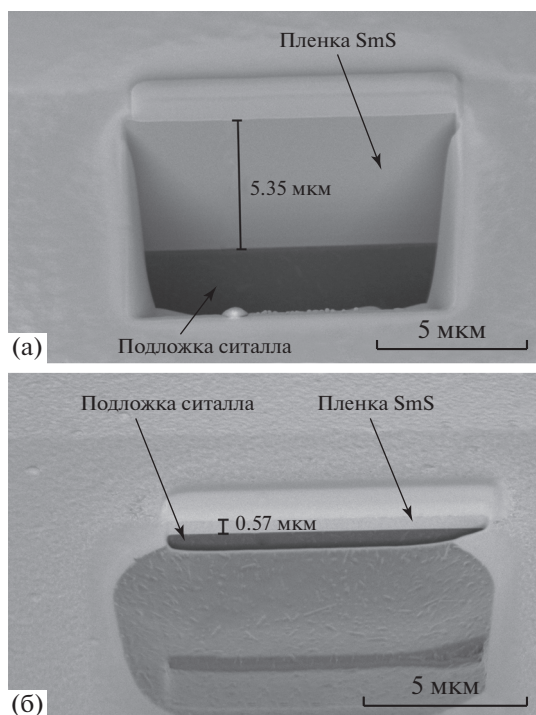


Рис. 5. Микрофотографии среза пленки SmS: а – область 1, б – область 8.

сопротивление пленки. Для  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  значение удельной проводимости ниже  $10^{-8}$  См см $^{-1}$  [18], для  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ , предположительно, оно может лежать в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  См см $^{-1}$  [19], что значительно ниже удельной проводимости SmS, которая составляет  $\sim 30$  См см $^{-1}$ . Несмотря на отрицательное влияние оксисульфидных фаз, имеются результаты по термоэлектрогенерации экспериментальной ячейки ТЭГ на основе пленки SmS, содержащей кислород [5].

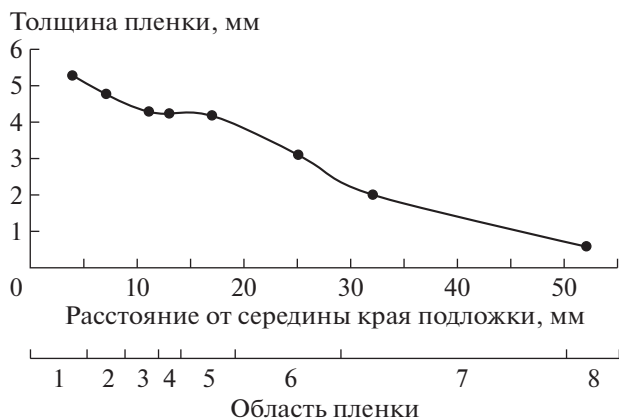


Рис. 6. График зависимости толщины пленки от расстояния до края подложки.

На рис. 5 показаны срезы пленки в разных областях, находящихся на разном расстоянии от магнетрона в процессе распыления. Из рисунка видно, что толщина пленки в областях, находящихся дальше от центра магнетрона, меньше. Также на срезах обозначена часть подложки из ситалла, на которую напыляли SmS.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при магнетронном распылении мишени характерно уменьшение толщины напыляемой пленки (рис. 6) с увеличением расстояния (от области 1 к области 8) от середины края подложки (область 1), который находился над центром магнетрона. В области пленки, которая находилась над зоной эрозии мишени в процессе распыления (область 4), и в прилегающих к ней областях (области 3 и 5) наблюдается равномерная толщина пленки. Полученные результаты показывают, что без вращения подложки при магнетронном распылении мишени из SmS равномерное распределение по толщине и составу получаемой пленки достигается в достаточно узкой области, преимущественно находящейся над зоной активного магнетронного разряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают, что в процессе магнетронного распыления мишени  $1.3\text{Sm} : 1\text{S}$  существенно не изменяется соотношение элементов мишени (Sm и S) в области, из которой наиболее интенсивно распыляется материал. Пленки SmS, полученные магнетронным распылением без вращения подложки, имеют равномерную толщину в области пленки, находящейся над зоной эрозии мишени в процессе распыления, соотношение S и Sm в этой области соответствует соотношению элементов в мишени. Предполагается также, что в целом соотношение элементов в пленке будет сохраняться при использовании разных расстояний между магнетроном и подложкой и разных магнетронных распылительных систем аналогичного типа. Для более точного определения состава пленок, получаемых при магнетронном распылении, необходим фазовый анализ различных областей пленки, что планируется провести в дальнейших исследованиях.

Авторы выражают благодарность В.В. Артемову за проведение микроанализа тонких пленок SmS и И.С. Волчкову за проведение рентгенофазовых исследований.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М.* // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136.
2. *Грошев И., Полухин И.* // Компоненты и технологии. 2014. № 8. С. 128.
3. *Каминский В.В., Соловьев С.М.* // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 423.
4. *Каминский В.В., Дидик В.А., Казанин М.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 21. С. 16.
5. *Стрелов В.И., Баскаков Е.Б., Бендрьшев Ю.Н., Каневский В.М.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 281.
6. *Каминский В.В., Казанин М.М.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. Вып. 6. С. 672.
7. *Каминский В.В., Казанин М.М.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 8. С. 92.
8. *Тетерин П.Е., Зенкевич А.В., Лебединский Ю.Ю., Парфенов О.Е.* // Научная сессия НИЯУ МИФИ. 2010. Т. 3. С. 1.
9. *Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Панков С.Ю. и др.* // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. 2014. Т. 10. № 6. С. 135.
10. *Бамбуров В.Г., Андреев О.В., Иванов В.В. и др.* // Докл. РАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 676.
11. *Кузьмичев А.И.* Магнетронные распылительные системы. Киев.: Аверс, 2008. 244 с.
12. *Huang J.E., Cao L. Y.* // Rare Metal Mater. Eng. 2004. V. 3. P. 333.
13. *Jin P., Tazawa M., Huang J.F., Tanemura S.* // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. P. 285.
14. *Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О.* // Вестн. ТГУ. 2011. № 5. С. 179.
15. *Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М.* // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 997.
16. *Мухеев Н.Н.* // Поверхность. Рентген., синхотр. и нейтрон. исследования. 2019. № 8. С. 56.
17. *Смирнов И.А., Оскотский В.С.* // Успехи физ. наук. 1978. Т. 124. Вып. 2. С. 241.
18. *Llanos J., Sanchez V., Mujica C., Buljan A.* // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. P. 2285.
19. *Ohta M., Hirai S., Kato H., Asahi H.* 24<sup>th</sup> Int. Conf. on Thermoelectrics. Clemson (USA), 2005. P. 178.