

## ВЫБОР МИШЕНИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. М. С. Лукасов<sup>1</sup>, Н. А. Архарова<sup>1</sup>, А. С. Орехов<sup>1</sup>, Т. С. Камилов<sup>2</sup>, В. В. Ключковская<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Ташкенский государственный технический университет, Ташкент,  
Узбекистан

\*E-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 29.12.2023 г.

После доработки 09.02.2024 г.

Принята к публикации 06.03.2024 г.

Магнетронным распылением из трех видов мишеней получены тонкие пленки силицидов марганца на слюде. Микроструктура и элементный состав мишеней и пленок исследованы методами растровой электронной микроскопии и дифракции электронов на отражение. Фазовый состав и структуру пленок по толщине (поперечные срезы) контролировали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что при осаждении пленок из поли- и монокристаллической мишеней высшего силицида марганца, в отличие от мишени из спеченных порошков Mn и Si, после последующего отжига при температуре 800 К и давлении  $10^{-3}$  Па в течение 1 ч можно получить поликристаллические пленки высшего силицида марганца состава  $Mn_4Si_7$ .

DOI: 10.31857/S0023476124030144, EDN: XOCJWC

### ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические преобразователи энергии нашли применение в различных областях человеческой деятельности [1]. Они используются как для охлаждения, так и для получения электрической энергии [2]. Препятствием к широкому применению существующих термоэлектрических генераторов является их невысокий КПД, который для большинства не превышает 10%, а также дефицитность и токсичность исходных компонентов традиционных термоэлектриков [2]. В то же время термоэлектрические генераторы незаменимы для электропитания космических аппаратов, работающих в дальнем космосе, подводных лодок и прочих удаленных объектов [3]. Поиск новых материалов, обладающих термоэлектрическими свойствами, продолжается.

Перспективными кандидатами для массового производства различных термоэлектрических устройств являются материалы на основе силицидов металлов, так как они не содержат токсичных компонентов и не представляют опасности для окружающей среды как при работе, так и при утилизации [4]. Среди них соединения на основе

высшего силицида марганца (ВСМ) с общей формулой  $MnSi_{1.70-1.75}$  рассматриваются как перспективный термоэлектрический материал в средней и высокотемпературной области вплоть до 900 К. По электрическим свойствам ВСМ является самолегированным полупроводником с высокой концентрацией носителей тока ( $p \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ ) в широкой области температур и относительно низкой подвижностью ( $\mu \sim 10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при  $T = 300 \text{ К}$ ) [5–7]. Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерной величиной термоэлектрической добротности  $ZT = S^2 T \sigma / \kappa$ , где  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $\kappa$  – теплопроводность,  $T$  – температура. Первые термоэлектрические устройства создавались на основе монокристаллов ВСМ, выращенных из расплава методами Чохральского или Бриджмена. Максимальные значения добротности ВСМ  $\sim 0.5\text{--}0.9$  [5, 6]. Разброс значений может быть связан с разной концентрацией выделений вторичной фазы моносилцида марганца  $MnSi$ , которая всегда присутствует в монокристаллах ВСМ.

Поликристаллический ВСМ, получаемый холодным и горячим прессованием при повышенном

давлении, механическим сплавлением и спеканием в разряде показывал значение добротности не выше 0.45 [7–10]. Этими методами стремились получить наноструктурированный материал со множеством границ раздела между нанокристаллами, однако в керамиках с малым размером зерна при пониженных величинах теплопроводности не удавалось достичь хороших значений электропроводности, а в случае увеличения зерен возрастание электропроводности и повышение коэффициента Зеебека не компенсировались значениями теплопроводности, поэтому добротность оставалась довольно низкой.

Поскольку вся современная техника имеет тенденцию к миниатюризации [11], в последнее десятилетие возрос интерес к тонкопленочным системам с термоэлектрическими свойствами. Ранее было показано, что тонкие пленки силицидов металлов обладают большим потенциалом как материал для оптоэлектроники, микро-, нано-, фотоэлектроники и других областей современной науки и техники, существенно расширяя область применения этих соединений [12]. Формирование пленок ВСМ проводили методами молекулярно-лучевой эпитаксии, диффузионного легирования монокристаллических подложек кремния марганцем из парогазовой фазы в вакуумированной кварцевой ампуле и в проточном кварцевом реакторе [13–16]. Результаты измерений, проведенных на тестовых образцах, показали, что пленки ВСМ обладают рядом преимуществ: химически стойки к агрессивной среде и не требуют защиты; абсолютный коэффициент термоэдс достигает 290–360 мкВ/К, что в 1.5–2 раза больше, чем у объемных кристаллов ВСМ; пленки имеют широкий диапазон рабочей температуры 250–600 К. Наконец, на основе планарной технологии были созданы лабораторные макеты различных конструкций пленочных термоэлементов [17]. Однако такие “лабораторные” методы формирования пленок ВСМ практически невозможно встроить в технологические цепочки для промышленного создания устройств, включающих в себя тонкие термоэлектрические слои.

Поэтому внимание исследователей привлек метод магнетронного распыления [18]. Магнетронное распыление — это технология осаждения с использованием газовой плазмы, которая генерируется и ограничивается пространством, содержащим распыляемый материал; освобожденные атомы проходят через вакуумную камеру ( $P \approx 1.2 \cdot 10^{-6}$  Торр) и осаждаются на подложке, образуя тонкую пленку. Известно, что выбор мишени один из определяющих параметров данного метода, и должным образом выбранная и изготовленная мишень не вызовет никаких отклонений в процессе напыления тонкопленочных покрытий. Следует иметь в виду и тот факт, что в пределах области гомогенности ВСМ возможно образование большого набора

кристаллических фаз (фазы Новотного). Поэтому чтобы проводить корректную интерпретацию зависимости мишень → структура пленок → электрофизические свойства, для целенаправленного выбора условий эксперимента необходим детальный всесторонний анализ как структуры мишеней, так и получаемых пленочных структур.

В настоящей работе с целью выбора способа приготовления мишени для получения пленок со структурой  $Mn_4Si_7$  магнетронным распылением представлены результаты исследования кристаллической структуры и состава трех видов мишеней и тонких пленок, осажденных на свежие сколы слюды.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения термоэлектрических тонких пленок ВСМ использовали метод магнетронного распыления мишеней из высшего силицида марганца. Процесс распыления проводили в модернизированной рабочей камере установки УВН-75Р-1 после достижения стартовой степени вакуума  $\sim 10^{-3}$  Па и напуска чистого технического аргона на уровне  $(1-3) \times 10^{-1}$  Па. Напряжение на катоде составляло 700–1000 В, ток разряда  $\sim 1$  А, время распыления — от трех до семи минут, расстояние от катода до оснастки с образцами — 80–100 мм.

Источником распыляемого материала служили специально подготовленные мишени трех вариантов изготовления: мишень 1 готовили в форме диаметром 76 мм из спрессованной под давлением смеси порошков Mn и Si в стехиометрическом соотношении 1:2, в вакууме  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  Па путем последующего медленного нагревания под давлением до максимальной температуры 1100°C в течение 1 ч; мишень 2 готовили аналогично образцу 1, но из порошка дисилицида марганца (PubChem 6336881, массовая доля основного вещества не менее 96%); для мишени 3 использовали квадратные пластины толщиной 1 мм, вырезанные из монокристалла ВСМ, выращенного методом Бриджмена в лаборатории термоэлектрических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе [19] (рис. 1). В качестве подложек использовали свежие сколы слюды  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$  (СТА ГОСТ 13750-78). Пленки осаждали на холодные подложки и затем подвергали нагреву до 800 К при давлении  $10^{-1}$  Па.

Микроструктуру, химический и фазовый состав поверхности мишеней и осажденных на подложки пленок (до и после отжига) на микро- и наномасштабе исследовали методами электронной дифракции (ЭД) на отражение в электронографе ЭМР-102 ( $U = 10$ – $100$  кэВ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе FEI Quanta 200 3D и автоэмиссионном растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios с ускоряющими напряжениями 5–30 кэВ с приставками рентгеновской



Рис. 1. Внешний вид ВСМ-мишеней 1–3 (а–в).

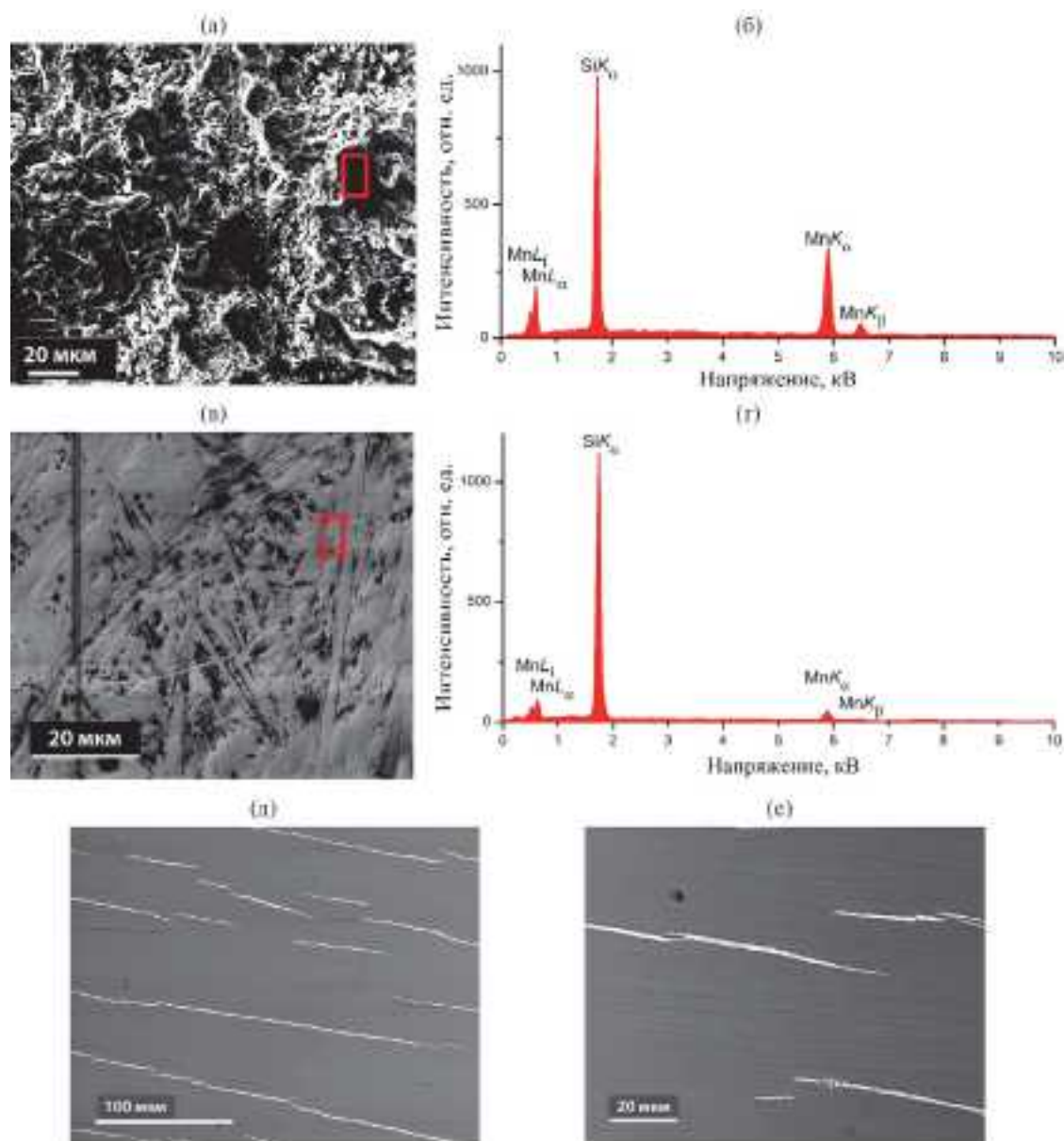


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности мишени 1 (а), EDX-спектр (б), РЭМ-изображение поверхности мишени 2 (в), EDX-спектр (г), РЭМ-изображение поверхности мишени 3 (д, е) — монокристалл  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  с выделениями кубического моносилцида марганца (светлые полосы).

энергодисперсионной (EDX) спектроскопии с Si(Li)-детектором. Тонкие поперечные срезы пленок изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе Tescan Osiris с ускоряющим напряжением  $U = 200$  кэВ. Обработку и интерпретацию полученных данных проводили с помощью программ Gatan Digital Micrograph (GATAN), JEMS [20], ESPRIT (Bruker).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структура мишеней.** Анализ морфологии поверхности и элементного состава подготовленных мишеней проводили методом РЭМ. На рис. 2а приведено РЭМ-изображение поверхности мишени 1, имеющей неровный рыхлый рельеф. По данным рентгеновской спектроскопии в составе мишени присутствуют марганец и кремний, соотношение которых в разных точках образца

существенно отличается от соотношения 1:2, заложенного в исходной смеси порошков. Кроме того, повсеместно присутствует сигнал кислорода и небольшого количества углерода (рис. 2б). Поверхность мишени 2 также рыхлая, но спектральный анализ указывает только на марганец и кремний (рис. 2в, 2г). Мишень 3 представляет собой набор плотно прилегающих друг к другу пластин монокристалла  $Mn_4Si_7$ . На РЭМ-изображениях, снятых при разном увеличении, видны промежуточные слои кубической фазы моносилцида, которыми, как известно, разрешается при росте несоразмерная структура тетрагонального кристалла  $Mn_4Si_7$  (рис. 2д, 2е) [13, 15].

**Структура осажденных пленок.** Получены РЭМ-изображения, ЭД-спектры и картины дифракции электронов на отражение от поверхностей осажденных пленок до и после их последующего нагрева до температуры 800 К при давлении  $10^{-3}$  Па

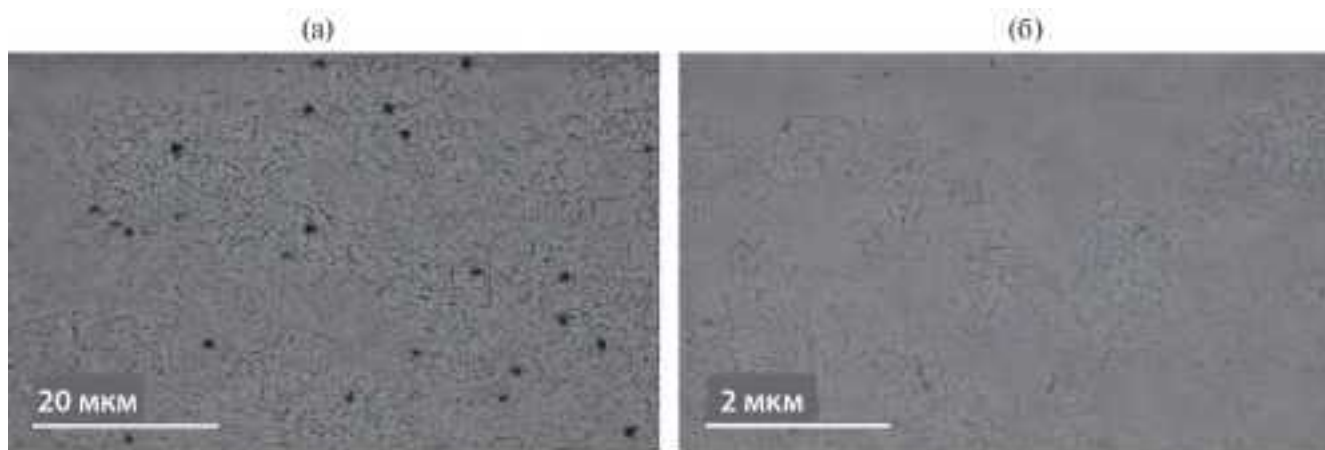


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности осажденной пленки (мишень 1) до (а) и после (б) нагрева.

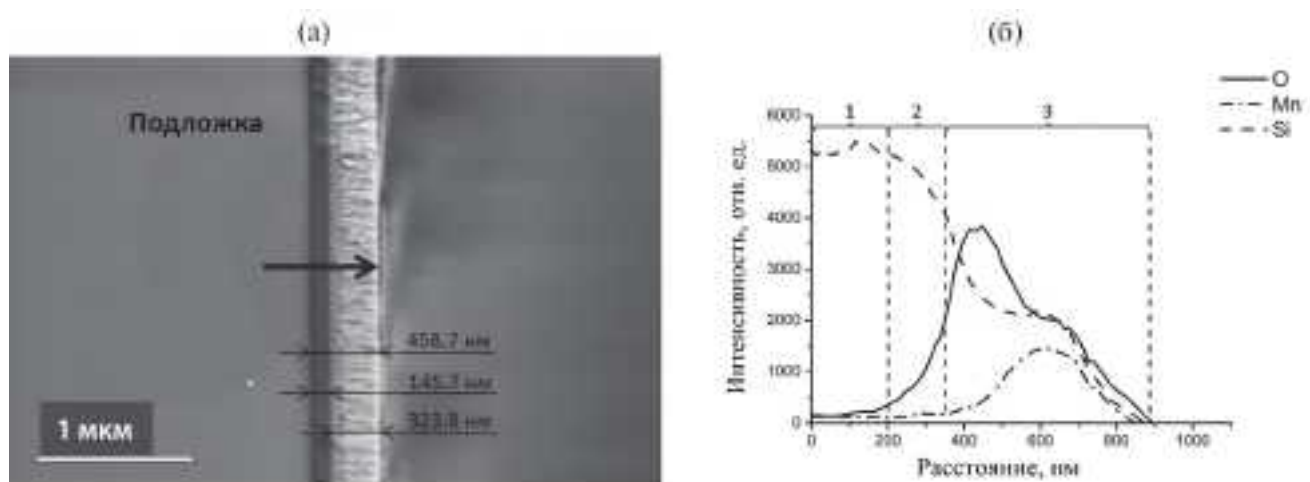


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола отожженной пленки (мишень 1) (а); профили распределения Mn, Si, O вдоль линии, перпендикулярной поверхности пленки: 1 – подложка, 2 – переходная область, 3 – пленка (б).

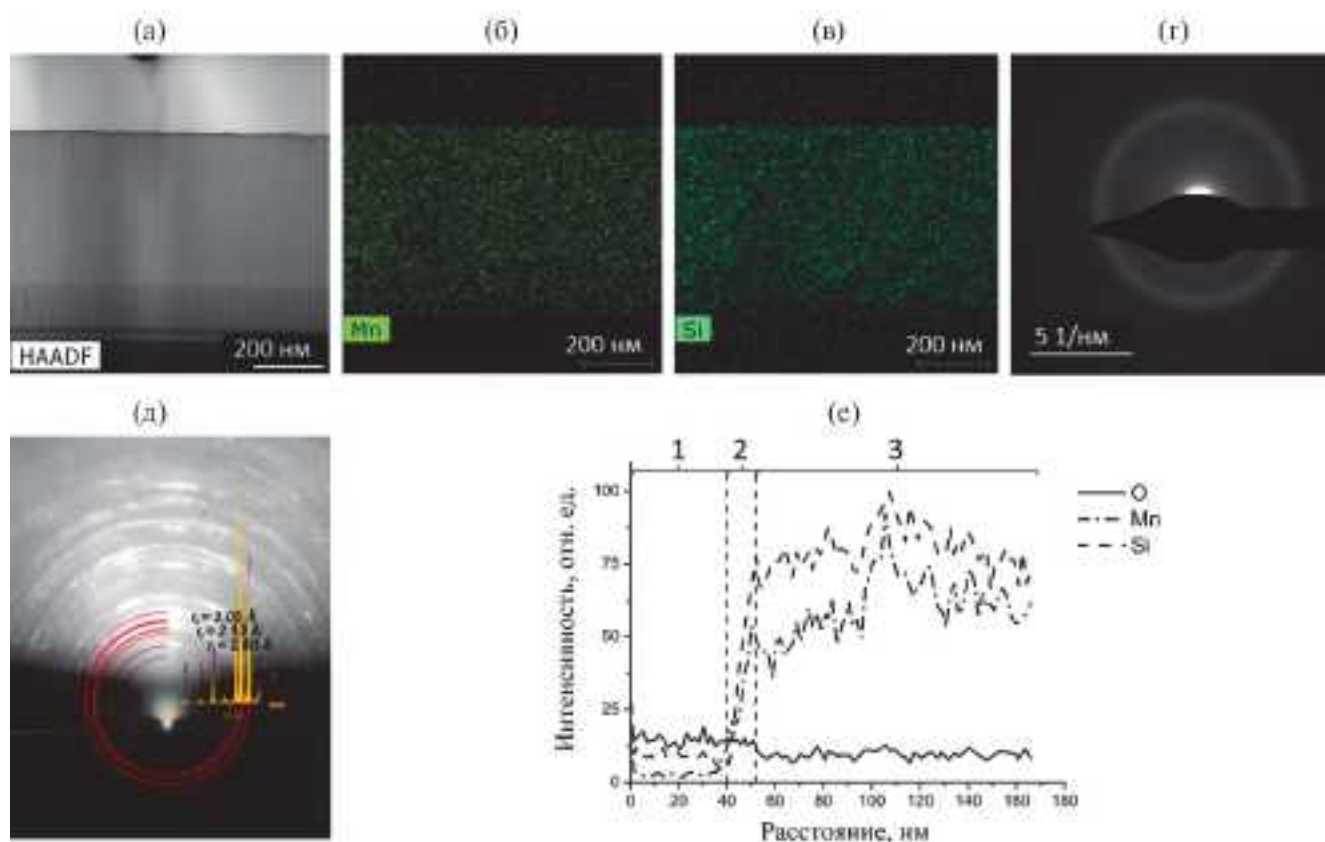


в течение 1 ч. Из РЭМ-изображений (рис. 3а) поверхностей полученных пленок следует, что непосредственно после напыления микроструктура пленок имеет большое количество пор диаметром до ~200 нм (в основном 120–150 нм), а в процессе нагрева микроструктура пленок становится более плотной и однородной, поры практически исчезают (рис. 3б).

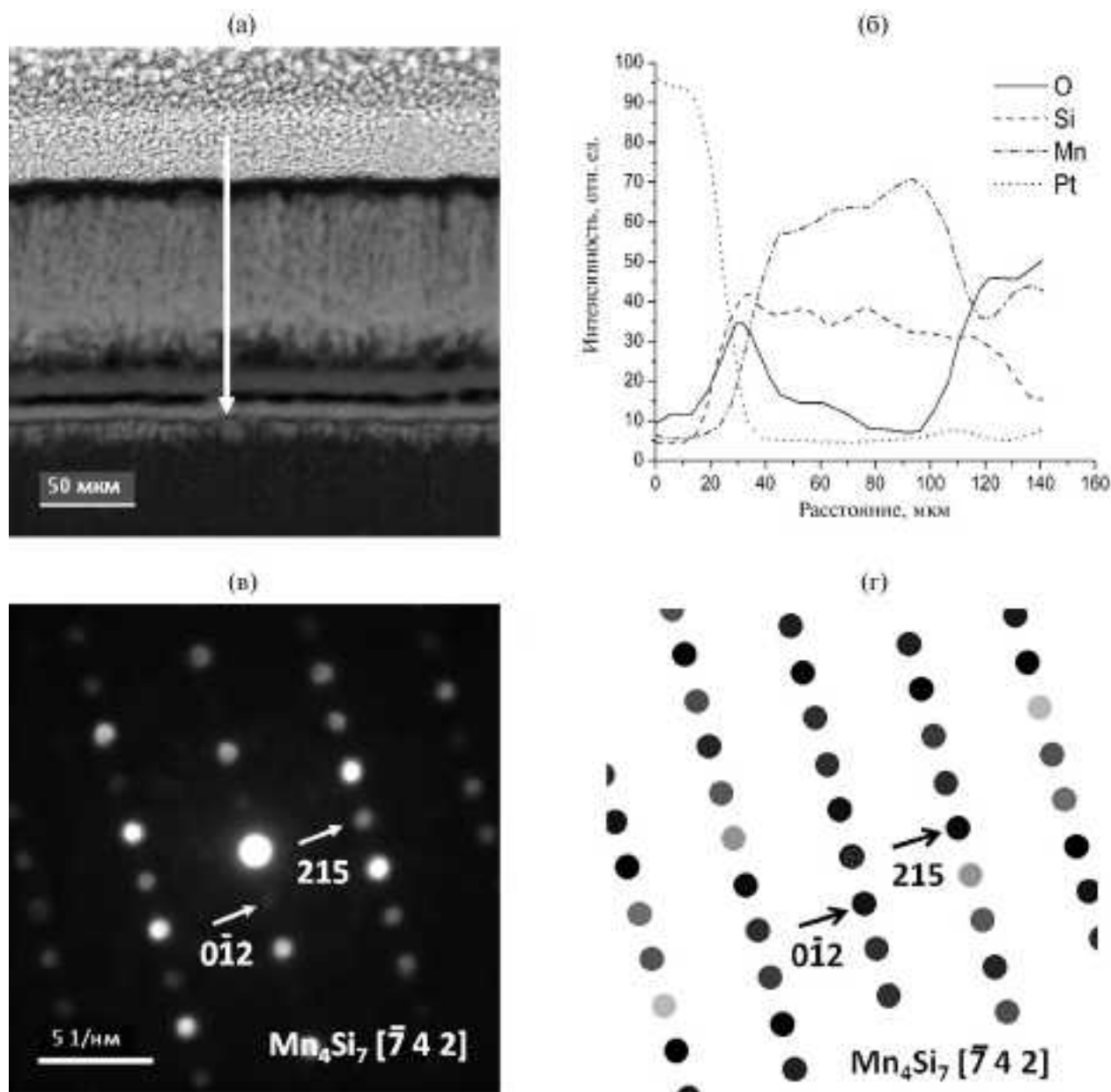
На рис. 4а представлено РЭМ-изображение поперечного скола образца с пленкой, осажденной при распылении мишени 1 и затем отожженной. После отжига толщина пленки составила ~460 нм, на границе с подложкой видна переходная область толщиной ~145 нм. Выше отмечалось, что ЭД-спектры от этой мишени демонстрируют присутствие в ней марганца, кремния, кислорода и углерода, что может негативно сказываться на химическом составе получаемой пленки. По профилям распределения Mn, Si и O вдоль линии, перпендикулярной поверхности пленки (рис. 4б), можно видеть, что вблизи границы пленка–подложка формируется слой оксида кремния, а затем в составе пленки присутствуют все три элемента, неравномерно распределенные по ее толщине.

Дифракционные картины на отражение указывают на аморфную структуру образца. Таким образом, при осаждении из мишени 1 кристаллической фазы ВСМ не получено.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные о структуре пленок, осажденных из мишени 2. Видно, что Mn и Si равномерно распределены по толщине осажденной пленки, ее структура аморфная. Аналогичный результат получен для пленки, распыленной из мишени 3. Дифракционные картины на отражение от отожженных пленок, осажденных из мишеней 2 и 3, показали формирование поликристаллической структуры ВСМ (фаза  $Mn_4Si_7$ ), что подтверждается хорошим согласованием расчетной дифракционной картины, наложенной на экспериментальную электронограмму (рис. 5д). Формирование ВСМ по всей толщине пленки подтверждается профилями по элементам Mn, Si и O (рис. 5е) и исследованием структуры образца (мишень 2) в ПЭМ (рис. 6а). На поверхность пленки перед утонением был напылен укрепляющий слой платины. ЭД-профили (рис. 6б), прописанные сканированием вдоль стрелки (рис. 6а), показали, что формируется пленка силицида



**Рис. 5.** ПРЭМ-изображение тонкой ламели, вырезанной из неотожженной пленки, осажденной из мишени 2 (а); карты распределения марганца (б), кремния (в) и дифракционная картина на просвет (г). Электронограмма на отражение от поверхности отожженной пленки с наложением теоретических отражений от фазы  $Mn_4Si_7$  (д). Профили распределения Mn, Si и O по толщине пленки: 1 – подложка, 2 – переходная область, 3 – пленка (е).



**Рис. 6.** ПЭМ-изображение тонкой ламели из отожженной пленки (мишень 2) (а). Профили распределения элементов вдоль стрелки на рис. ба (платина напылена на поверхность пленки для укрепления образца при утончении) (б). Экспериментальная (в) и расчетная (г) дифракционные картины на просвет, подтверждающие формирование в пленке кристаллической фазы  $Mn_4Si_7$ .

марганца с небольшой примесью кислорода вблизи границы с подложкой. ЭД-анализ образца на просвет показал хорошее соответствие экспериментальной и расчетных дифракционных картин для фазы  $Mn_4Si_7$  в ориентации  $[\bar{7} 4 2]$  (рис. 6в, 6г). Таким образом, продемонстрирована возможность формирования кристаллической пленки  $Mn_4Si_7$  при магнетронном распылении мишеней 2 и 3, сформированных из коммерческого порошка BSM и тонких пластин монокристалла BSM.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнении результатов исследования методами электронной микроскопии структуры пленок силицидов марганца, осажденных магнетронным распылением из трех видов мишеней на холодные подложки и отожженных затем в течение 1 ч при температуре 800 К и давлении  $10^{-3}$  Па, установлена зависимость структуры и состава тонкопленочного силицидного слоя от исходных компонентов и кристаллической структуры мишени. Показано, что

тонкие поликристаллические пленки  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$  могут быть получены распылением мишеней, сформированных из моно- и поликристаллического материала ВСМ.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шостаковский П. // Компоненты и технологии. 2009. № 12. С. 120.
2. Шостаковский П. // Компоненты и технологии. 2010. № 12. С. 131.
3. Пустовалов Ю.П., Панкин М.И., Прилепо Ю.П. и др. // Космическая техника и технологии. 2016. № 1 (12). С. 517.
4. Федоров М.И. Физические принципы разработки термоэлектрических материалов на основе соединений кремния. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. С.-П.: ФТИ им. Иоффе РАН, 2007.
5. Zaitsev V.K., Rowe D.M. // CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press. 1995. P. 299.
6. Simkin B.A., Hayashi Y., Inui H. // Intermetallics. 2005. V. 13. P. 1225.
7. Chen X., Weathers A., Moore A. et al. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. № 6. P. 1564.
8. Zhou A.J., Zhao X.B., Zhu T.J. et al. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 1072.
9. Itoh T., Yamada M. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 925.
10. Иванова Л.Д. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1065.
11. Кульбачинский В.А. Физика наносистем. М.: Физматлит, 2022. 786 с.
12. Bekpulatov I.R., Shomukhammedova D.S., Shukurova D.M., Ibragimova B.V. // E3S Web of Conferences. 2023. V. 365. P. 05015. <http://doi.org/10.1051/e3sconf/202336505015>
13. Mogilatenko A., Falke M., Teichert S. et al. // Microelectron. 2002. V. 64. P. 211.
14. Ключевская В.В., Камилев Т.С., Адашева С.Т. и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 894.
15. Суворова Е.И., Ключевская В.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 855.
16. Орехов А.С., Камилев Т.С., Орехов А.С. и др. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 37. <http://doi.org/10.21883/FTP.2017.06.44547.06>
17. Камилев Т.С., Ключевская В.В., Шарипов Б.З. и др. Электрические и фотоэлектрические свойства гетерофазных структур на основе кремния и силицидов марганца. Ташкент: Меридиус, 2014. 179 с.
18. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 544 с.
19. Kamilov T.S., Rysbaev A.S., Klechkovskaya V.V. et al. // Applied Solar Energy. V. 55. P. 380. <http://doi.org/10.3103/S0003701X19060057>
20. Stadelmann P. JEMS electron microscopy simulation software. 2017. <https://www.jems-swiss.ch/>

## SELECTING A TARGET FOR OBTAINING FILMS OF HIGHER MANGANESE SILICIDE USING MAGNETRON SPUTTERING

© 2024 M.S. Lukasov<sup>a</sup>, N.A. Arkharova<sup>a</sup>, A.S. Orekhov<sup>a</sup>, T.S. Kamilov<sup>b</sup>, V.V. Klechkovskaya<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," 119333, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 700095, Tashkent, Uzbekistan

\*e-mail: klechvv@crys.ras.ru

A film of manganese silicides on mica was obtained using a magnetron sputter from three types of targets. Microstructure and elemental composition of targets and films studied by scanning electron microscopy and electron reflection diffraction methods. The phase composition and texture of films by thickness (cross sections) were controlled by scanning and transmission electron microscopy. It has been shown that when depositing films from a poly- and single-crystalline target of higher manganese silicide, in contrast to a target of sintered Mn and Si powders, after successive annealing at a temperature of 800 K and a temperature of  $10^{-3}$  Pa for 1 hour, polycrystalline films of higher silicide can be obtained. manganese composition  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ .