

**МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА
ВИСМУТ – СУРЬМА**

Грабов В.М. Демидов Е.В., Комаров В.А., Каблукова Н.С.,
Крушельницкий А.Н., Маркушев Д.С.

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

Введение

В настоящее время проявляется повышенный интерес к электронным свойствам тонких пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма, в том числе для применения в термоэлектричестве. Исследуемые пленки, как правило, имеют структуру блочного текстурированного кристалла, с ориентацией тригональной оси перпендикулярно плоскости подложки, что отмечается во многих работах, например, в [1, 2]. Однако, сравнение результатов различных исследований представляет значительные трудности вследствие того, что свойства пленок зависят от используемых подложек, способов изготовления пленок и конкретных значений технологических параметров получения пленок, определяющих их структуру и степень дефектности.

В представленной работе приводятся результаты исследования структуры, состава и электрических свойств монокристаллических пленок твердых растворов системы висмут-сурьма, полученных методом зонной перекристаллизации под покрытием блочной пленки требуемого состава. В качестве подложек использовались 2 материала: слюда (мусковит), представляющая собой монокристалл с атомарно гладкой поверхностью, параллельной плоскости спайности, и полиимид, имеющий аморфную структуру. Для проведения исследований использовалось оборудование Междисциплинарного ресурсного центра коллективного пользования "Современные физико-химические методы формирования и исследования материалов для нужд промышленности, науки и образования" РГПУ им. А.И. Герцена.

Методика эксперимента

Монокристаллические пленки сплава висмут-сурьма получены методом зонной перекристаллизации под покрытием. Этот метод был апробирован ранее на пленках висмута [3] и защищен патентом [4]. Исходные пленки для перекристаллизации получены дискретным термическим напылением в вакууме (10^{-5} Торр) на подложку при

комнатной температуре, без отжига. Вещество для испарения представляло собой кусочки кристалла висмут-сурьма необходимой концентрации. В качестве защитного покрытия использовался слой бромистого калия толщиной 2 – 4 μm , полученный методом вакуумного термического напыления. Для уменьшения окисления пленки в процессе зонной перекристаллизации, технологический процесс проводился в герметичном объеме в защитной атмосфере (азот). Ширина расплавленной зоны контролировалась визуально. Использование зонного нагревателя из проволоки диаметром 0,3 mm и стабилизация его тока, позволило при выращивании получать устойчивую расплавленную зону шириной менее 0,5 mm. После завершения зонной перекристаллизации пленки защитное покрытие удалялось водой. Размеры перекристаллизованных пленок составляли 10x2 mm² и 6x2 mm².

Концентрация сурьмы в исходном веществе в полученных пленках контролировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе БРА-18 фирмы Буревестник по разработанной методике с использованием тонкопленочных эталонов состава, изготовленных по специальной методике [5]. Контроль концентрации сурьмы в пленках твердого раствора показал, что концентрация сурьмы в пленке соответствует концентрации исходного кристалла.

Для исследования структуры перекристаллизованных пленок висмут-сурьма применялись следующие методы: рентгеноструктурный анализ на дифрактометре ДРОН 7 фирмы Буревестник, оптическая микроскопия на микроскопе Eclipse LV150 фирмы Nikon, металлографический метод с использованием химического травления в 10% растворе смеси азотной (7 частей) и уксусной (6 частей) кислот, метод электронной микроскопии на микроскопе EVO – 40 фирмы Carl Zeiss. Распределение элементного состава BiSb в пленке исследовано на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 (Zeiss), оборудованном энергодисперсионным анализатором INCA Energy SEM (Oxford Instruments).

Монокристаллические пленки получены на 2-х типах подложек: слюда и полиимид.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Исследование влияния скорости движения расплавленной зоны на структуры получающегося пленочного кристалла показало, что монокристалл кристалл получается при скорости движения зоны 2 - 2,5 cm/hour. При скорости движения расплавленной зоны меньше 0,5 cm/hour наиболее вероятно формирование блочного кристалла. Такой кристалл состоит из блоков, сильно вытянутых в направлении роста (длина около 1 mm при ширине около 0,1 mm). На рис. 1(b) приведена фотография

поверхности перекристаллизованной пленки на слюде после выявляющего химического травления. Как видно из рисунка, в поле зрения отсутствуют границы блоков, и все треугольные ямки травления одинаково ориентированы. Аналогичный вид имеет вся поверхность пленки. Это указывает на то, что полученные пленки имеют монокристаллическую монокристаллическую структуру с ориентацией тригональной оси перпендикулярно к плоскости подложки. Аналогичную структуру имеют пленки и на подложке из полиимида.

Рентгеноструктурные исследования пленок висмут-сурьма проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Дифрактограмма от плоскости перекристаллизованной пленки, независимо от материала подложки, соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмут-сурьма соответствующего состава, что указывает на ориентацию этой плоскости параллельно подложке. Малая полуширина дифракционных максимумов на дифрактограммах и хорошее разрешение максимумов 5-го порядка Ка линий меди, рис. 1(a), свидетельствуют об однородном распределении сурьмы по объему пленки и подтверждают монокристаллическую структуру исследуемой пленки.

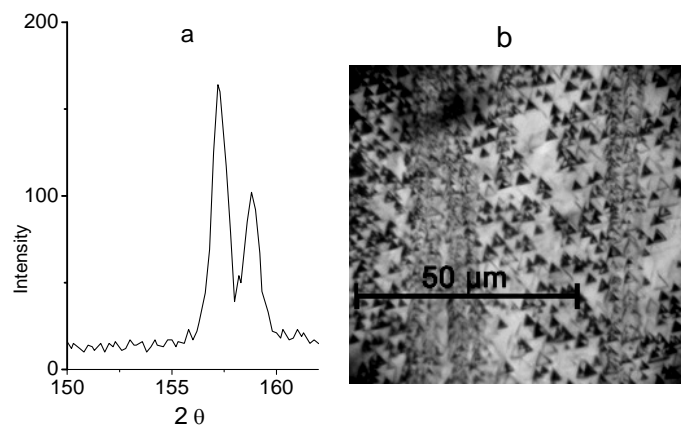


Рис. 1 (a) дифракционный максимум 5-го порядка Ка линий меди от плоскости перекристаллизованной пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ на слюде; (b) микрофотография поверхности перекристаллизованной пленки $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ на слюде после выявляющего химического травления.

С учетом того, что для твердых растворов висмут-сурьма в области концентрации до 30 at. % Sb хорошо выполняется правило Вегарда, с помощью рентгеноструктурного анализа производился дополнительный контроль состава пленок. Его результаты подтвердили соответствие

состава пленок и исходного вещества.

Бинарный раствор висмут-сурьма при кристаллизации склонен к сегрегации, что при больших скоростях кристаллизации приводит к дендритному росту кристаллов. В связи с тем, что перекристаллизация пленок висмут-сурьма производилась при скорости 2 – 2,5 cm/hour, в то время как гомогенные объемные монокристаллы получают при существенно меньшей скорости роста 0,5 mm/hour, было проведено исследование однородности распределения сурьмы в перекристаллизованной пленке вдоль направления роста.

Анализ распределения сурьмы вдоль направления роста был проведен с помощью метода электронно-зондового рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 (Zeiss), оборудованном энергодисперсионным анализатором INCA Energy SEM (Oxford Instruments). На рис. 2(a) приведены результаты исследования на примере пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ толщиной 1 μm. Для сравнения на рис. 2(b) приведены результаты аналогичного исследования пленки $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, полученной термическим напылением. Статистический разброс значений концентрации сурьмы для термически напыленных пленок составил 1%, а для перекристаллизованных 2%. Следует отметить отсутствие тенденции к росту или уменьшению значения концентрации вдоль направления роста кристалла. Уменьшение шага зондирования от 120 μm до 5 μm не привело к качественному изменению картины распределения сурьмы.

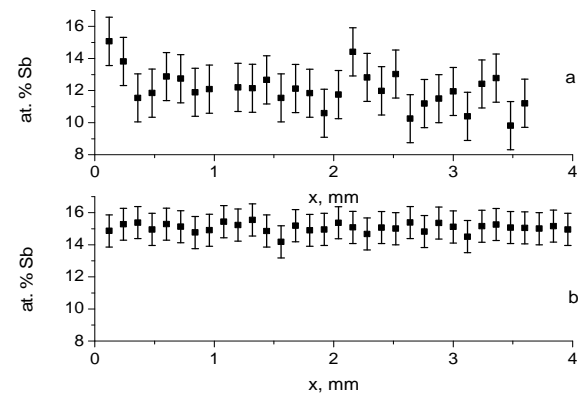


Рис. 2. Зависимость содержания сурьмы от координаты вдоль направления перекристаллизации пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ толщиной 1 μm на слюде (a) и вдоль пленки $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ толщиной 1,3 μm на слюде, полученной дискретным термическим напылением (b).

В процессе исследования структуры пленок твердого раствора на слюде с использованием оптического микроскопа было отмечено изменение поверхности сопряжения пленки и подложки из слюды после зонной перекристаллизации пленки. Если поверхность исходной пленки со стороны подложки имеет зеркальный вид, то на поверхности перекристаллизованной пленки видно большое количество неровностей. Это может значительно снижать величину адгезии пленки к подложке. Появление неровностей, вероятнее всего, связано с изменением поверхности слюды, так как на подложке из полиимида такого изменения не происходило.

Электронная микроскопия зонно-перекристаллизованных пленок сплава висмут-сурьма на слюде в некоторых образцах выявила поры размером в сотни нанометров (рис. 3). Увеличение интенсивности излучения компонентов слюдяной подложки (Al, Si, K) в темных областях указывает на уменьшение плотности данного участка, содержащий в нем пустот. Природа возникновения обнаруженной пористости к настоящему времени не установлена, однако следует отметить, что поры обнаруживаются только в некоторых образцах пленок висмут – сурьма на слюде и отсутствуют в пленках на полиимиде (рис. 4). Контроль электронной микроскопией позволяет отбраковывать пленки, содержащие поры, и получать монокристаллические пленки сплава висмут-сурьма без пористости, в том числе, на подложках из слюды.

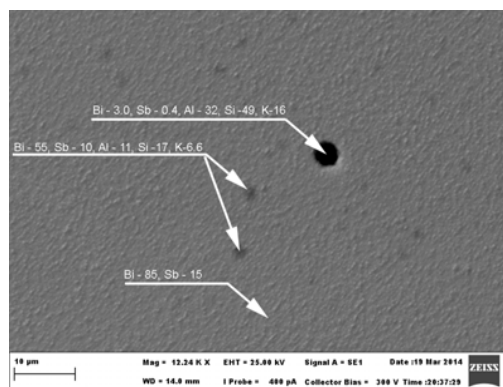


Рис. 3 Электронная микроскопия зонно-перекристаллизованной пленки $Bi_{1-x}Sb_x$ на слюде. Стрелками указаны места локального анализа элементного состава на электронном микроскопе EVO-40 (Zeiss), оборудованном энергодисперсионным анализатором INCA Energy SEM (Oxford Instruments).

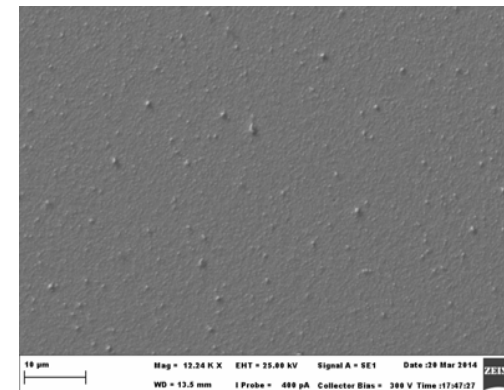


Рис. 4. Электронная микроскопия зонно-перекристаллизованной пленки $Bi_{1-x}Sb_x$ на полиимиде.

Выводы

Разработан и реализован метод, позволяющий получать монокристаллические пленки твердого раствора висмут – сурьма с однородным распределением сурьмы по объему пленки на различных подложках независимо от их структуры. Применение электронной микроскопии для контроля состава и структуры позволяет получать монокристаллические пленки сплава висмут-сурьма без пор, в том числе, на подложках из слюды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания №2014/376 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 59.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 6. С. 1219-1222.
2. Keng-Shuo Wu, Ming-Yau Chern, Thin Solid Films 516 (2008) 3808-3812
3. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 22-31.
4. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Каблукова Н.С. патент на изобретение RUS № 2507317 от 20.02.2014.
5. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В. Маркушевс Д. Пленки и покрытия – 2013: Труды 11-й Международной конференции – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С 197-199.