

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ВЫСШЕГО СИЛИЦИДА МАРГАНЦА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Орехов А.С.¹, Клечковская В.В.¹, Камилов Т.С.²

¹ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

²Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан
E-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

Задача сбережения энергоресурсов в настоящее время стоит особенно остро, поэтому интерес к материалам, обладающим термоэлектрическими свойствами, не ослабевает. Среди них высший силицид марганца (ВСМ) относится к перспективным среднетемпературным термоэлектрическим материалам для разработки и создания на его основе различных термоэлектрических преобразователей энергии [1]. В области микроэлектроники одной из актуальных задач, связанных с термоэлектричеством, рассматривается возможность разработки высокочувствительных, неохлаждаемых, неселективных, малоинерционных, механически прочных, термостойких и недорогих пленочных термоэлементов на основе высшего силицида марганца с применением планарной технологии. Показана принципиальная возможность создания и создан ряд прототипов приборов с использованием пленочных термоэлементов и пленочных термобатарей (ПТБ) с энергетическими характеристиками, близкими к характеристикам объемных термоэлементов, а также разработаны принципы технологии массового изготовления ПТБ. В то же время сохраняется стремление к улучшению физических свойств пленочных термоустройств, расширению фронта конструкторских и технологических разработок. Для достижения успеха в этом направлении в стандартный процесс сопоставления параметров эксперимента по получению пленок со свойствами необходимо встроить этап исследования их структуры, чтобы управлять поиском оптимальных условий эксперимента для получения заданных свойств.

В данной работе исследовались микрокристаллы ВСМ, формируемые при диффузионном легировании монокристаллических подложек кремния дважды сублимированного марганцем в откачанной кварцевой ампуле ($\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.) при температуре $1040 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение

20-40 мин. Подложки кремния, предварительно погружали в раствор HNO_3 : $\text{HF} = 1:4$ и затем промывали в деионизованной воде, что обеспечивает приповерхностный слой оксида кремния тоньше, чем 3 нм. Затем образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Более подробное описание синтеза приведено в [1-3].

Ранее нами методами дифракции электронов на отражение и электронной микроскопии исследовалась зависимость микроструктуры и состава пленок, полученных при разных температурах. Было показано, что тетрагональная фаза высшего силицида марганца в виде микрокристаллов состава Mn_4Si_7 с размерами зерен 15-20 мкм образуется именно при температуре 1040°C [1]. Заметим, что из всех фаз силицидов марганца высший силицид состава $\text{MnSi}_{1,71 - 1,75}$ является наиболее перспективным материалом для среднетемпературных термоэлектрических генераторов (преобразователей) в фотоэлектронике [2].

В представленном исследовании для характеристики структуры микрокристаллической пленки ВСМ впервые применен метод дифракции обратно рассеянных электронов, с помощью которого можно регистрировать дифракционные картины от области образца до десятков мм^2 и толщины $\sim 50\text{нм}$, т.е. позволяет получать, как локальную, так и обзорную информацию о структуре. Этим методом были исследованы поперечные сечения образца – микрокристаллическая пленка ВСМ на кремнии. Элементный состав подтверждался методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии с помощью системы EDAX.

Подготовка поперечных сечений включала механическую шлифовку алмазными пленками кремниевой подложки до толщины $\sim 25\text{-}30$ мкм. Затем образец приклеивался эпоксидной смолой пленкой ВСМ на медный держатель. Травление поперечного сечения пленки ВСМ происходило тремя пучками Ag^+ через защитную маску в установке Leica TIC. Изображение камеры ионной установки и схематичное расположение образца в камере представлено на рис. 1. Ускоряющее напряжение ионов Ag^+ варьировалось от 5 до 1 КэВ.

Морфология, микроструктура, химический и фазовый состав образцов исследовались на растровом ионно-сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Netherlands) при ускоряющих напряжениях от 5 до 30 кВ в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов. С помощью специального детектора (приставки) регистрировались дифракционные картины, формируемые обратно рассеянными электронами (EBSD). При сканировании электронным пучком регулярной сетки точек были получены пространственные распределения ориентировок микрокристаллитов ВСМ. В каждой точке

регистрировалась дифракционная картина с Кикучи-линиями, для индирования которой использовали программы TSL OIM Data Collection (EDAX) с учетом известных структурных параметров для кремния [4] и силицидов марганца [5-10]. По полученным данным проводили реконструкцию микроструктуры в виде ориентационных или фазовых карт. В зависимости от качества дифракционной картины (резкость и яркость линий Кикучи), формировали так называемые «картины качества», которые позволяют выявлять микроструктуру исследуемого образца.

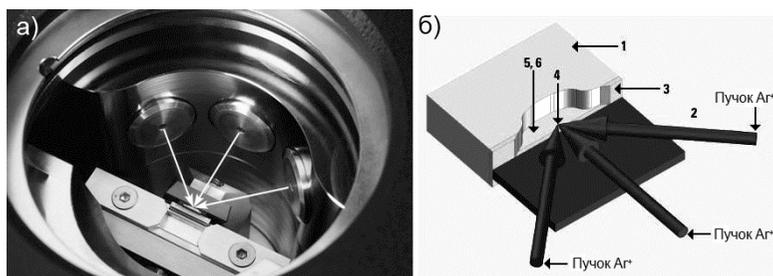


Рис. 1. Изображение колонны установки ионного травления Leica TIC, стрелками указано направление ионных пучков (а). (б) – Схема процесса травления образца через маску тремя пучками ионов Ag^+ : 1 – образец, 2 – маска, 3 – поверхность образца, 4 – точка пересечения ионных пучков, 5 – анализируемая область образца, 6 – направление исследования.

На рис. 2а представлено РЭМ-изображение поперечного сечения пленки ВСМ, закрепленной на держателе с помощью эпоксидной смолы (темный контраст). Видно, что в процессе диффузии марганца в подложку кремния происходит формирование равномерной пленки. Толщина пленки, в среднем, составляет 20 мкм. В приграничной области пленка/подложка наблюдаются поры диаметром ~ 1 мкм и небольшие трещины. На рис. 2 б,в приведены примеры индирования типичных дифракционных картин с Кикучи-линиями от пленки ВСМ и кремниевой подложки, соответственно. Дифракционная картина от микрокристаллов ВСМ расшифровывается согласно данным [5]; в тетрагональной фазе Mn_4Si_7 параметры элементарной ячейки: $a = 0,5526$, $c = 1,7516$ нм, дифракция от подложки кремния в кубической фазе ($a = 0,357$ нм) [4].

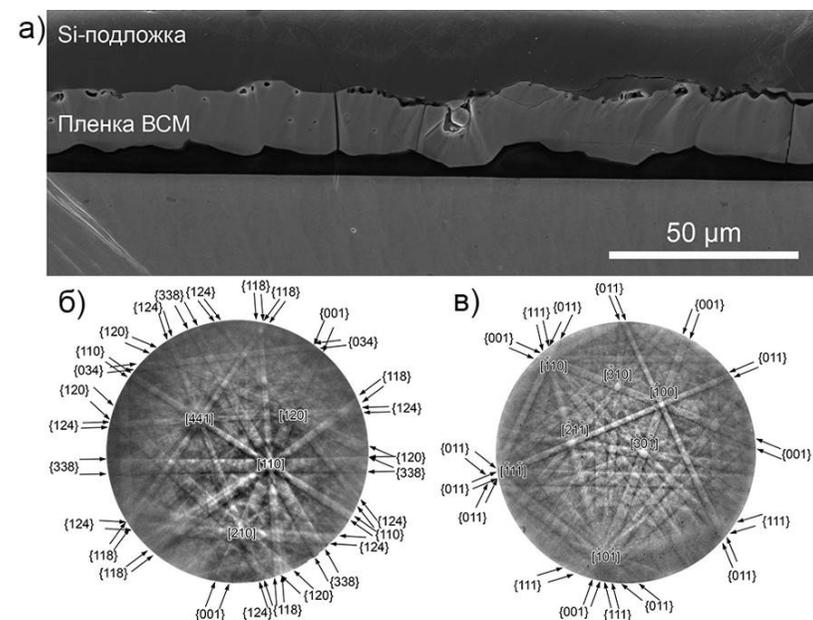


Рис. 2. РЭМ-изображение поперечного сечения пленки высшего силицида марганца на Si-подложке (а), (б,в) пример индирования дифракционных картин от пленки ВСМ (Mn_4Si_7) и Si-подложки, соответственно.

На рис. 3а,б приведена «картина качества» исследуемой пленки ВСМ и ее увеличенный фрагмент. Анализ контраста позволяет сделать заключение, что пленка состоит из вытянутых зерен (темный контраст на границах зерен), которые ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности кремниевой подложки, что хорошо согласуется с результатами карты распределения пространственных ориентировок (рис. 3в). Для наглядности на рисунок наложены модели элементарных ячеек микрокристаллов ВСМ и Si-подложки.

Данные об ориентации подложки и микрокристаллов ВСМ приведены на обратных полюсных фигурах (ОПФ) (рис. 4). Полюсные фигуры построены в трех взаимно перпендикулярных направлениях: нормальном (НН) относительно поверхности образца, так называемом направлении прокатки (НП), и поперечном (ПН). Ориентация образца относительно системы координат представлена на рис. 4а. Для определения преимущественной ориентации микрокристаллов ВСМ был проведен текстурный анализ, который приписывает вес каждой

ориентировки на ОПФ (рис. 4б). Осью текстуры микрокристаллов ВСМ является направление $[001]\text{Mn}_4\text{Si}_7$ (отклонения не превышают $\sim 10^\circ$) относительно направления $[112]\text{Si}$.

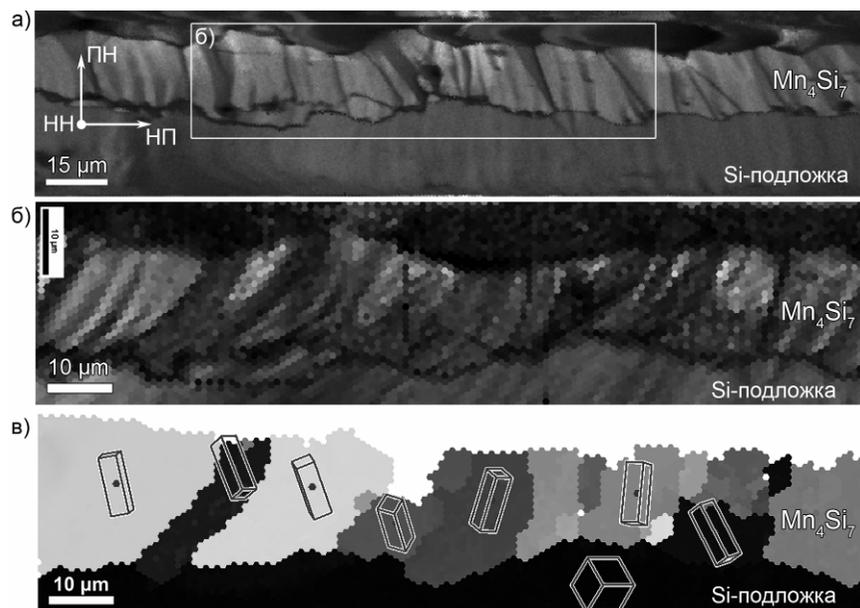


Рис. 3. Картины качества дифракционных картин, выявляющие зеренную структуру пленки ВСМ (а, б). (в) - Ориентационная карта с наложенными моделями элементарных ячеек для отдельных зерен ВСМ и Si-подложки.

Таким образом, в работе было показано, что при диффузионном легировании марганцем подложки кремния происходит образование микрокристаллической пленки тетрагональной фазы высшего силицида марганца состава Mn_4Si_7 . Применение методов РЭМ, ЭДС-микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов позволило: оценить химический состав пленки, провести фазовый анализ, получить информацию об ориентации зерен ВСМ относительно Si-подложки не только локально, но и вдоль границы раздела длиной до нескольких сотен микрон, и с помощью текстурного анализа выявить наличие преимущественного направления роста зерен - $[001]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [112]\text{Si}$.

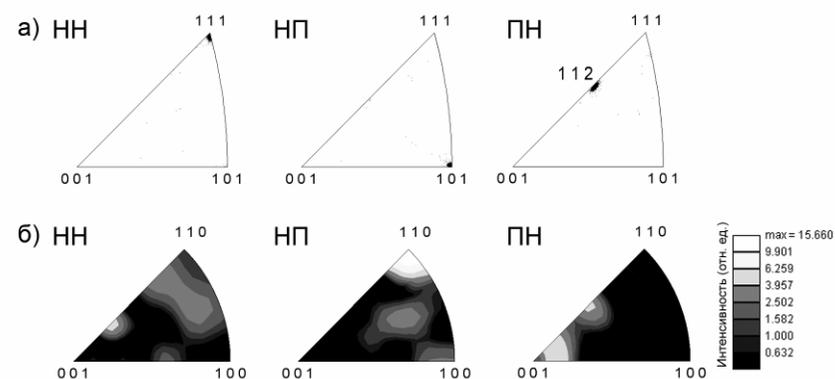


Рис. 4. Обратные полюсные фигуры для подложки кремния (а) и ОПФ с приписанным весом каждой ориентации для микрокристаллов ВСМ (б)

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ведущих научных школ НШ-1130.2014.5 с использованием оборудования ЦКП ИК РАН по теме 1.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клечковская В.В., Камилов Т.С., Адашева С.И., Худайбердыев С.С., Муратова В.И. Кристаллография. 1994. Т.39. №5. С.894.
2. Камилов Т.С., Кабилов Д.К., Самиев И.С., Хуснутдинова Х.Х., Муминов Р.А., Клечковская В.В. ЖТФ. 2005 т.75, в.8, 140
3. Камилов Т.С., Хусанов А.Ж., Бахардынов М.К., Кобилов Д.К. Письма в ЖТФ. 2002. Т.28. №22. С.11.
4. Parrish W. Acta Cryst. 1960. 13, 838-850
5. Gottlieb U., Sulpice A., LambertAndron B., Laborde O. J. Alloys Compunds. 2003. V. 361. P. 13.
6. Schwomma O., Presinger A., Nowotny H., Wittmann A. Monatah. Chem. 1964. V. 95. P. 1527.
7. Schwomma O., Nowotny H., Wittmann A. Monatah. Chem. 1963. V. 94. P. 681.
8. Knott H.W., Muller M.H., Heaton L. Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 549.
9. Fliether G., Vollenke H., Nowotny H. Monatah. Chem. 1967. V. 98. P. 2173.
10. Zwilling G., Nowotny H. Monatah. Chem. 1973. V. 104. P. 668.