

## 06 Исследование зеренной структуры мишеней SmS, полученных при различных условиях

© И.С. Волчков, Е.Б. Баскаков, В.И. Стрелов, В.М. Каневский

ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,  
Москва, Россия  
E-mail: Volch2862@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 апреля 2019 г.  
В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.  
Принято к публикации 23 июля 2019 г.

Исследована зеренная структура образцов мишеней SmS, полученных методами прессования без использования и с использованием последующей высокотемпературной обработки токами высокой частоты (ТВЧ) под различным давлением. Определена плотность образцов, созданных при разных условиях. Найдены оптимальные технологические условия получения качественных мишеней моносulfида самария: ТВЧ-отжиг с прессованием под давлением в  $5 \text{ t/cm}^2$  более эффективен, чем ТВЧ-отжиг с прессованием под давлением в  $4 \text{ t/cm}^2$ . Установлено значительное содержание несвязанного металлического самария в образцах, полученных прессованием под давлением в  $5 \text{ t/cm}^2$ , но не прошедших высокотемпературный ТВЧ-отжиг.

**Ключевые слова:** сульфид самария, зеренная структура, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48641.17859

Полупроводниковые материалы на основе моносulfида самария (SmS) являются перспективными для создания *n*-типа термоэлектродвижущих устройств (ТЭГ). Они обладают высокой термической стабильностью, значительной термоэлектродвижущей силой ( $\sim 30 \text{ mV}$  при  $513 \text{ K}$ ) [1] и электропроводностью ( $\sim 550 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [2]. SmS также обладает аномальным эффектом [3] — генерацией электродвижущей силы при нагреве, происходящей в отсутствие градиента температуры [4–6]. Этот эффект назван термовольтаическим эффектом. Перечисленные свойства моносulfида самария обуславливают перспективность его использования в качестве основы для ТЭГ. При этом следует отметить, что термовольтаический эффект был обнаружен и на других полупроводниках [7,8], однако на данный момент использование SmS является более предпочтительным ввиду высокого КПД возможных ТЭГ, созданных на его основе [9]. Кроме того, интерес к термовольтаическому эффекту обусловлен тем, что на его основе возможно создание и других электронных устройств [3,10], в частности газовых сенсоров [10].

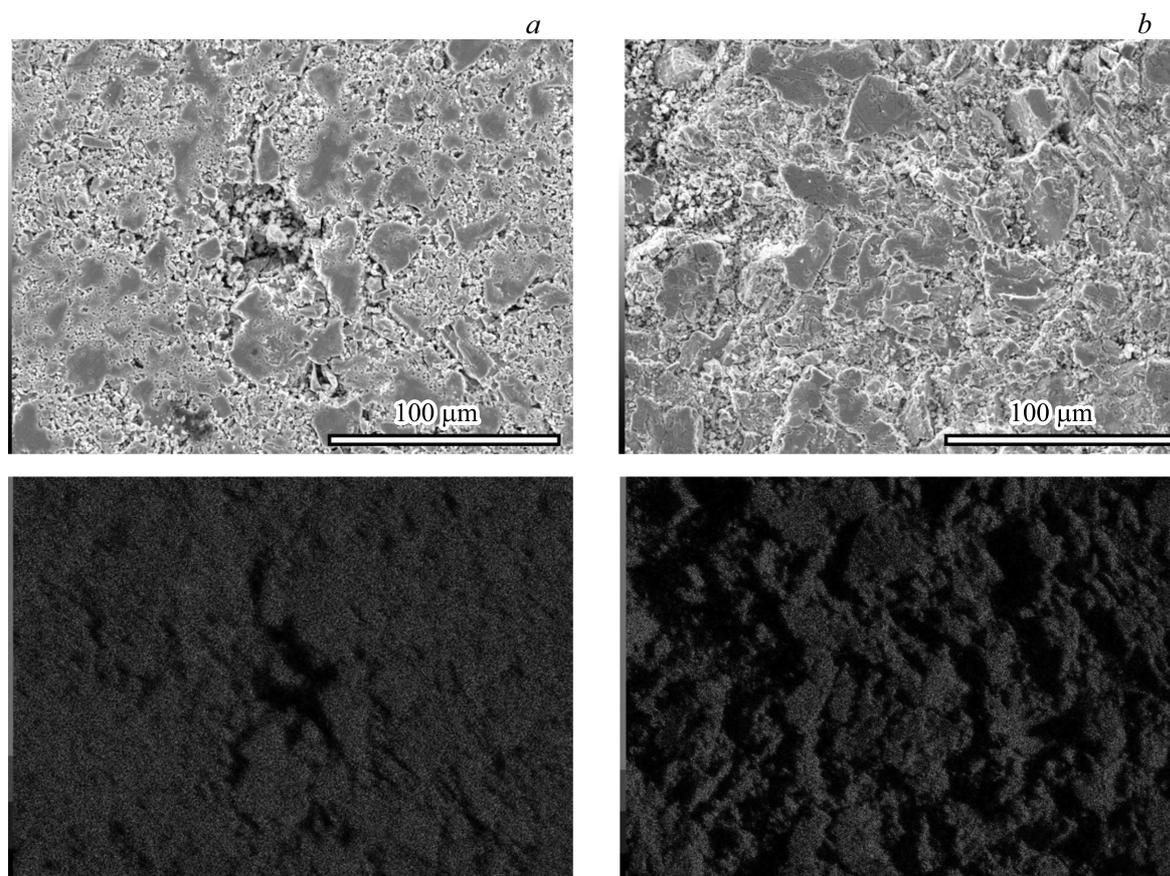
Термовольтаический эффект в SmS принято связывать с наличием в моносulfиде самария дефектных ионов  $\text{Sm}^{2+}$  [11]. Место расположения дефектных ионов в кристаллической решетке SmS предположительно соответствует вакансиям подрешетки S, при этом часть вакансий остается незаполненной [6]. Вместе с тем дефектные ионы распределяются в SmS неравномерно по всему образцу, что и приводит к генерации электродвижущей силы при нагреве. Данное объяснение механизма генерации электродвижущей силы справедливо только для SmS, имеющего состав, близкий к стехиометрическому. В этом случае наблюдается диссоциация SmS на Sm

и  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ , происходящая в процессе температурной обработки образцов SmS при  $1800 \text{ K}$  [12].

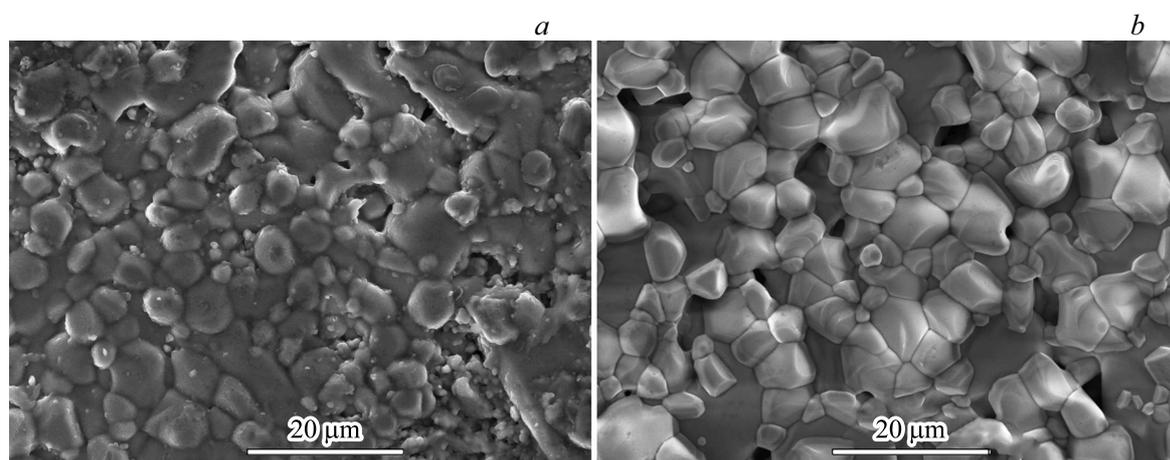
Использование SmS в качестве основы для ТЭГ, используемых в микроэлектронике, подразумевает создание качественной тонкой пленки моносulfида самария. Данные тонкие пленки получают методами ионного, лазерного, взрывного и магнетронного распыления [13–16]. На качество пленок влияют не только условия получения, но и структура и состав мишени SmS, используемой в качестве источника напыления [13,15,16], что объясняет повышенные требования к качеству и составу мишеней SmS.

Перспективность использования SmS в качестве основы для ТЭГ определяет необходимость дальнейших работ по его исследованию, в том числе изучение образцов мишеней моносulfида самария, полученных в различных условиях. Данные исследования позволят отработать методику получения качественных мишеней SmS, необходимых для получения тонких пленок моносulfида самария, пригодных для создания ТЭГ.

В качестве объектов исследования использовались серии образцов мишеней моносulfида самария, полученные методами прессования без использования и с использованием последующей высокотемпературной обработки токами высокой частоты (ТВЧ). Каждая серия состояла из трех образцов, имеющих идентичные геометрические размеры и плотность. Элементный анализ образцов мишеней SmS и оценка зернистости материала проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием РЭМ Jeol JCM-6000 PLUS в режиме вторичных электронов ( $10 \text{ kV}$ ), укомплектованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром. Определение элементного



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности образцов SmS и карты распределения элементов по Sm и S (черные точки — несвязанный Sm, серые точки — области, содержащие Sm и S). *a* — образец № 1, *b* — образец № 2.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения поверхности образцов SmS, прошедших ТВЧ-отжиг. *a* — образец № 3, *b* — образец № 4.

состава и построение карт распределения элементов в образце осуществлялись с помощью РЭМ Jeol JCM-6000 PLUS. Для получения точной статистики проводилась серия снимков-анализов на исследуемой области. Все образцы мишеней моносulfида самария были изготовлены в виде спрессованных цилиндров, имеющих

высоту 2.5 mm и радиус 10 mm. Оценка плотности образцов выполнялась с помощью стандартного метода расчета плотности через определение массы и объема образцов SmS. Масса образцов измерялась с помощью аналитических весов AND GH-252, имеющих показатель дискретности 0.01/0.1 mg. Измерение

Результаты оценки размеров зерен и плотности исследуемых образцов SmS

Образец SmS	Режим прессования: $P$ , t/cm <sup>2</sup>	Высокотемпературный ТВЧ-отжиг при 1900 К	Средний размер зерна, $\mu\text{m}$	Плотность образцов, g/cm <sup>3</sup>
№ 1	4	Не проводился	—	4.98
№ 2	5	“	—	5.01
№ 3	4	Проводился	~ 5	5.38
№ 4	5	“	~ 10	5.53
SmS (лит. данные)	—	—	Агломераты ~ 15–25 [13] < 60 [17]	5.64 [18]

объема проводилось с помощью электронного штангенциркуля Vernier с реальной погрешностью измерения 0.05 mm.

Исходный порошок моносulfида самария для всех исследуемых образцов был получен путем стандартного ампульного синтеза. Для образцов № 1, 3 и № 2, 4 порошок прессовался в цилиндрическую форму под давлением 4 и 5 t/cm<sup>2</sup> соответственно. Образцы № 3 и 4 подвергались высокотемпературному ТВЧ-отжигу при температуре 1900 К. Необходимость исследований методами РЭМ обусловлена тем, что образцы мишеней SmS, полученные в различных условиях, имеют разную зеренную микроструктуру [15]. Как видно из таблицы, образцы № 3 и 4 обладают более высокой плотностью, чем образцы № 1 и 2, что указывает на усадку объема, происходящую в процессе высокотемпературного отжига, что соответствует данным, представленным в работе [15].

Как показали исследования, микроструктура образцов мишеней, полученных при разных давлениях, существенно различается. На рис. 1 показана микроструктура образцов № 1 и 2. Образец № 2 обладает более плотной микроструктурой, чем образец № 1, что происходит из-за более высокого давления, прикладываемого к образцу в процессе прессования. При этом карты распределения по Sm и S показывают, что образец № 2 имеет значительные области несвязанного самария, в то время как в образце № 1 области несвязанного самария минимальны.

Образцы № 3 и 4 имеют ярко выраженную зеренную микроструктуру (рис. 2). При этом образец № 3 имеет меньшие по размеру зерна со слабовыраженными гранями по сравнению с образцом № 4. Распределение Sm и S в приповерхностных слоях образцов идентично. Образец № 4 обладает плотностью, близкой к литературным данным для моносulfида самария (см. таблицу). Исходя из условий получения образцов мишеней № 3 и 4, а также из результатов анализа зеренной микроструктуры можно говорить о наличии в этих образцах избыточных ионов Sm, так как известные данные соответствуют представленным в работе [15].

При напылении тонких пленок методом магнетронного напыления важным фактором качества получаемых пленок является скорость перехода материала мишени в газовую фазу, а также постоянство данной скорости в течение всего процесса. Для достижения стабильной

скорости роста используемая мишень должна обладать плотностью, близкой к плотности стехиометрического соединения, во избежание паразитного газообразования в процессе распыления материала мишени. При этом зернистость мишени также должна быть как можно более равномерной для исключения неконтролируемого изменения скорости распыления материала.

Результаты исследований образцов мишеней № 1 и 2, полученных стандартным ампульным синтезом и прессованием, свидетельствуют о неоднородности микроструктуры. Кроме того, данные образцы имеют малую плотность по сравнению с эталонной плотностью SmS. Наличие несвязанного самария в структуре образцов № 1 и 2 позволяет говорить о некотором разнообразии фаз, что согласуется с результатами работы [15], в которой сообщается о значительном разнообразии фаз (SmS, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) в образцах, полученных в схожих условиях. Таким образом, данные образцы не удовлетворяют описанным выше требованиям, предъявляемым к мишеням, используемым для магнетронного распыления.

Образцы мишеней № 3 и 4 обладают плотностью более близкой к приведенным в литературе значениям для моносulfида самария, чем используемые на данный момент мишени при магнетронном напылении тонких пленок SmS [13]. Кроме того, в работе [13] зерна SmS преимущественно состоят из агломератов фракции 15–25  $\mu\text{m}$  и более мелких частиц размером 2–6  $\mu\text{m}$  против зерен размером 5–10  $\mu\text{m}$  для образцов № 4. В результате более близкая к эталонной плотности SmS плотность мишеней № 4, меньший разброс размеров зерен, а также соответствие температурных условий получения, необходимых для образования избыточных ионов Sm [12], позволяют предположить, что мишени, созданные в данных условиях, являются оптимальными для получения качественных тонких пленок SmS методом магнетронного распыления. Образцы № 3 являются менее удовлетворительными из-за большей пористости, слабо сформированной зеренной структуры по сравнению с образцом № 4, что негативно влияет на процесс магнетронного напыления и, как следствие, на качество пленок [16].

### Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН при

поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Каминский В.В., Гревцев М.А., Казанин М.М., Шаренкова Н.В. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 23. С. 62–68.
- [2] Miodushevsky P.V. // 2001 ICER Proc. Tokyo, Japan, 2001. P. 336–339.
- [3] Грошев И., Полухин И. // Компоненты и технологии. 2014. № 8. С. 150–157.
- [4] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [5] Васильев Л.Н., Каминский В.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 4. С. 1172–1175.
- [6] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501–1505.
- [7] Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 19. С. 23–29.
- [8] Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 21–27.
- [9] Егоров В.М., Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьев С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 8. С. 50–54.
- [10] Пронин И.А., Якушова Н.Д., Димитров Д.Ц., Красцева Л.К., Папазова К.И., Карманов А.А., Авери И.А., Георгиева А.Ц., Мошников В.А., Теруков Е.И. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 18. С. 11–16.
- [11] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 12. С. 3561–3567.
- [12] Голубков А.В., Сергеева В.М. // ЖВХО. 1981. Т. 26. В. 6. С. 645–653.
- [13] Бамбуров В.Г., Андреев О.В., Иванов В.В., Воронай А.Н., Горшков А.В., Полковников А.А., Бобылев А.Н. // ДАН. 2017. Т. 473. № 6. С. 676–680.
- [14] Andreev O.V., Ivanov V.V., Gorshkov A.V., Miodushevskiy P.V., Andreev P.O. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2016. V. 18. N 1. P. 55–65.
- [15] Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О. // Вестн. ТюмГУ. 2011. № 5. С. 179–185.
- [16] Стрелов В.И., Баскаков Е.Б., Бендрьшев Ю.Н., Каневский В.М. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 281–284.
- [17] Каминский В.В., Васильев Л.Н., Романова М.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 6. С. 997–999.
- [18] Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. С. 86.