

УДК 538.975

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПЛЕНОК ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА-ЦЕРИЯ. РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МИКРОСТРУКТУРА

Г.Р. БАДАЛЯН, С.И. ПЕТРОСЯН, С.Р. АРУТЮНЯН,
В.О. ВАРДАНЯН, А.С. КУЗАНЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 20 февраля 2003 г.)

Методом электронно-лучевого напыления на различных подложках синтезированы тонкие пленки гексаборида лантана с примесью церия – термоэлектрического материала, перспективного для низкотемпературных применений. Исследованы изменения микроструктуры и рентгеновских характеристик при варьировании температуры напыления в области 560–950°C. Из рентгеновских дифрактограмм следует, что все пленки обладают преимущественной (100) ориентацией. В интервале температур напыления 780–800°C получены пленки с максимальной интенсивностью рентгеновских дифракционных пиков и максимальной степенью преимущественной ориентации. Величина параметра кристаллической решетки зависит от температуры напыления и материала подложки. При температурах напыления выше 800°C наблюдалась диффузия кремния из подложки в пленку, приводящая к изменению морфологии поверхности пленок.

1. Введение

Бориды являются большим классом химических соединений с широким спектром свойств; состав всех известных боридов меняется от M_5B до MB_{66} , где M – металл [1]. Металлические свойства присущи соединениям бора с лантаноидами и актиноидами. При образовании структурных элементов из ковалентно связанных атомов бора и наличии электронов проводимости атомов металла уменьшается решеточное рассеяние носителей тока. Это является причиной высоких значений электро- и теплопроводности боридов редкоземельных металлов. Структурные элементы из атомов бора упрочняют кристаллическую решетку боридов, что приводит к относительно низким значениям температурного коэффициента линейного расширения, высоким значениям модуля упругости, твердости и температуры плавления. Наряду с этими свойствами отметим химическую инертность боридов. Они не реагируют или слабо взаимодействуют со многими кислотами, щелочами, расплавами металлов и полупроводников.

Свойства боридов сильно зависят от степени их стехиометричности и

примесного состава. Уникальные термоэлектрические свойства при температурах $\sim 1\text{K}$ были обнаружены в объемных образцах LaB_6 при замещении нескольких процентов атомов La церием [2]. По нашим оценкам, пленки гексаборида лантана-церия могут найти применение в твердотельных холодильниках и термоэлектрических однофотонных детекторах УФ и рентгеновского диапазона [3,4]. Таким образом, для термоэлектрических применений при низких температурах актуальна задача получения тонких пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ с физическими свойствами, близкими к свойствам объемных образцов. В литературе нет данных по напылению пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$, поэтому в наших исследованиях мы основывались на работах по получению пленок LaB_6 , синтезируемых, в основном, методами электронно-лучевого [5,6] и магнетронного [7,8] напыления.

2. Методика эксперимента

Пленки напылялись с керамической мишени состава $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{B}_6$ (CERAC, Inc.) методом электронно-лучевого напыления (установка ВУ-1А) на подложки Si, Mo, Al_2O_3 , MgO, YSZ, пирекса и ситалла. Одновременно в держателе располагались 12 подложек размерами $12 \times 12\text{ мм}^2$ или $10 \times 10\text{ мм}^2$. Напыление проводилось при температурах $560\text{--}950^\circ\text{C}$ в вакууме $0,2\text{--}2\text{ мПа}$. Скорость напыления изменялась в пределах $2\text{--}20\text{ Å/сек}$. Расстояние мишень-подложки составляло 19 см . Толщина пленок измерялась профилометром "Тенсог Профилер". Фазовый состав, параметр элементарной ячейки, величина кристаллитов и коэффициент текстуры пленок определялись с помощью рентгеновского дифрактометра "ДРОН-4" (CuK_α). Морфология поверхности исследовалась сканирующим электронным микроскопом "BS-301". Рентгеновский микроанализ пленок проводился на электронном микроскопе "VEGA TS5130MM" с анализатором "INCA Energy 400". Концентрация церия определялась с точностью $\pm 50\%$, La и B – в пределах $\pm 1\text{--}2\%$.

3. Результаты и обсуждение

Гексаборид лантана-церия, как и другие гексабориды редкоземельных элементов, имеет кристаллическую структуру типа CsCl. Атомы бора образуют октаэдрические пространственные структуры, каждая из которых располагается в вершине куба. Атомы редкоземельных металлов (Re) находятся в центре каждого куба, образуя соединения типа структур внедрения. Параметр кристаллической решетки гексаборидов (a) определяется, в основном, сильными ковалентными связями между атомами бора и мало зависит от атомного радиуса металла. Этим объясняется широкая область устойчивости гексаборидов от ReB_6 до ReB_8 без существенного изменения параметра кристаллической решетки, и до ReB_9 – без изменения структуры. При этом образуется дефектная структура, в которой отсутствует часть атомов металла. Уменьшение количества металла в интервале $\text{ReB}_8\text{--ReB}_9$ приводит к увеличе-

нию значений a . Последнее является следствием того, что два валентных электрона от каждого атома Re^{3+} участвуют в организации связей между атомами бора, и уменьшение их количества начинает приводить к ослаблению этих связей.

Рентгеновские дифрактограммы пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ на подложках из ситалла при температуре напыления (T_H) 560°C приведены на рис.1. Переход от аморфной структуры к кристаллической был замечен нами именно при этой температуре. Рассмотрение дифрактограмм позволяет сделать несколько выводов. Кристаллическая структура, присущая LaB_6 , была обнаружена в пленках, начиная с толщины 170 нм ($T_H = 560^\circ\text{C}$), причем интенсивность дифракционного пика (100) росла практически линейно с увеличением толщины. Следует заметить, что при $T_H = 600^\circ\text{C}$ структура LaB_6 обнаруживалась в пленках толщиной и 70 нм . Преимущественная ориентация (100) обнаруживается во всех полученных пленках, при этом степень ориентации существенно меняется с ростом T_H . Пленки, полученные при $T_H = 560^\circ\text{C}$, содержат также фазу LaB_4 . Однако, с увеличением толщины пленок интенсивность дифракционных пиков LaB_4 практически оставалась неизменной. Можно предположить наличие фазы LaB_4 только в тонком слое, прилегающем к подложке. Полученные при $T_H > 600^\circ\text{C}$ пленки были однофазными, дифракционные пики LaB_4 не наблюдались. Исключение составляют пленки на Si при $T_H > 770^\circ\text{C}$, рентгенограммы которых содержат дополнительный пик с $2\theta \approx 25,6^\circ$.

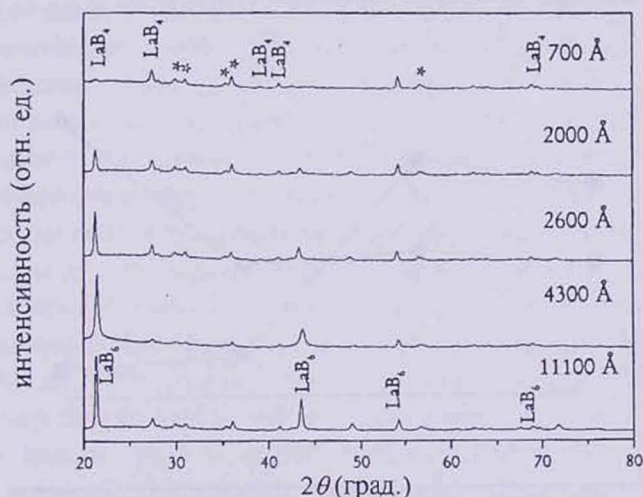


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ разной толщины, (*) отмечены пики подложки (ситалл), температура напыления 560°C .

На рис.2 приведены результаты измерений интенсивности дифракционного пика $I_{(100)}$ для пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ одинаковой толщины на подложках Si и Mo в зависимости от T_H . Максимальное значение $I_{(100)}$ получено на пленках Si при $T_H = 780^\circ\text{C}$, при этом параметр кристаллической решетки $a = 0,416\text{ нм}$ (рис.3). При $T_H > 780^\circ\text{C}$ на Si и при $T_H > 800^\circ\text{C}$ на Mo происходило

уменьшение $I_{(100)}$ и уширение дифракционных пиков у оснований. Такое поведение $I_{(100)}$ характерно также для пленок на MgO и Al_2O_3 , другие подложки при $T_H \geq 700^\circ\text{C}$ не использовались. Параметр кристаллической решетки пленок на подложках Si уменьшался с увеличением T_H и при $T_H \geq 900^\circ\text{C}$ приближался к значению a массивного образца (рис.3). На других подложках при $T_H \geq 800^\circ\text{C}$ отмечен рост величины a , что связано, по-видимому, с изменением соотношения В/(La,Ce).

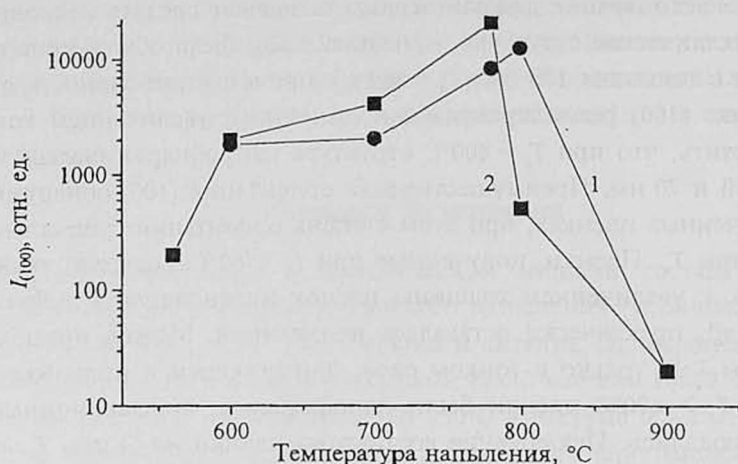


Рис.2. Зависимость интенсивности дифракционных пиков (100) от температуры напыления. Пленки на подложках: 1 – Mo, 2 – Si.

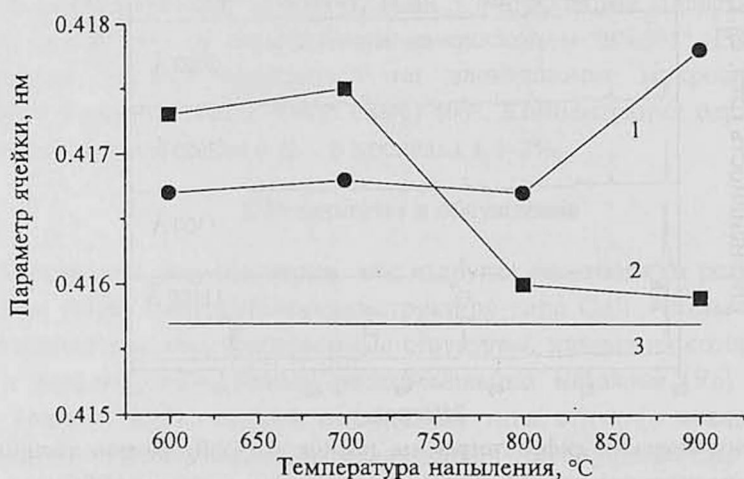


Рис.3. Зависимость параметра элементарной ячейки от температуры напыления. Пленки на подложках: 1 – Mo, 2 – Si. Параметр элементарной ячейки объемного образца – 3.

Пленки толщиной 70 нм ($T_H = 600^\circ\text{C}$) и 170 нм ($T_H = 560^\circ\text{C}$) имели одинаковые величины $I_{(100)}$ и близкие коэффициенты текстуры $K_{T(100)} \approx 1,3$,

которые вычислялись по интенсивностям пиков (100) и (210) из соотношения

$$KT_{(hkl)_i} = \frac{I_{(hkl)_i} / I_{(hkl)_i,0}}{1/n \sum_{j=1}^n I_{(hkl)_j} / I_{(hkl)_j,0}}, \quad (1)$$

где I и I_0 — интенсивности пиков (hkl) пленки и порошковой рентгенограммы соответственно, n — число учитываемых пиков [7]. При расчете по двум пикам величина $KT_{(hkl)}$ меняется от 1, в случае отсутствия преимущественного направления ориентации, до 2 — в случае полной ориентации. Величина $KT_{(100)}$ для пленок с максимальным значением $I_{(100)}$ (Si, $T_H = 780^\circ\text{C}$) достигала значения 1,999. Однако по результатам измерений не представилось возможным сделать однозначный вывод о зависимости $KT_{(100)}$ от температуры напыления, т.к. $KT_{(100)} \approx 1,998$ был получен для отдельных пленок уже при $T_H = 600^\circ\text{C}$. Очевидной корреляции между величинами $KT_{(100)}$ и $I_{(100)}$ также не наблюдается. Более наглядной представляется зависимость от T_H ширины на полувысоте ($\Delta\Omega$) кривых распределения кристаллитов вокруг направления преимущественной ориентации (100). Эти данные получены при фиксированном под углом $2\theta_{(100)}$ детекторе. При этом угол между поверхностью образца и направлением излучения изменялся на величину Ω . Для полученных при $T_H = 560^\circ\text{C}$ пленок величина $\Delta\Omega$ превышала $9,2^\circ$, для пленок с $T_H = 600^\circ\text{C}$ — уменьшалась до $2,7^\circ$, а для пленок с $T_H = 780\text{--}800^\circ\text{C}$ — достигала $1,6^\circ$. При дальнейшем увеличении T_H величина $\Delta\Omega$ возрастала до $6\text{--}10^\circ$ ($T_H = 950^\circ\text{C}$).

Кинетическая энергия конденсирующихся на подложке частиц является важнейшим параметром, характеризующим процесс напыления и существенно влияющим на микроструктуру тонких пленок. Вследствие сильной ковалентной связи бора в гексаборидах редкоземельных элементов возникает необходимость иметь достаточно высокую температуру подложки для обеспечения эффективных диффузионных процессов частиц на поверхности и в объеме пленки. В свою очередь T_H влияет на размер кристаллитов. Рост средних размеров кубических кристаллитов в пленках LaB_6 с повышением температуры подложки наблюдался в работе [5], а при увеличении температуры от 730°C до 790°C появлялась тенденция к преимущественному росту кристаллитов в направлении, перпендикулярном подложке, и некоторому отделению их друг от друга. О появлении столбчатой микроструктуры сообщалось также в работе [7], в которой пленки LaB_6 получались магнетронным напылением. На рис. 4 приведена зависимость средних размеров кристаллитов пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ от температуры напыления. Средний размер кристаллитов вычислялся, используя формулу Шерера и полуширину дифракционного пика (100). При изменении T_H в пределах $600\text{--}900^\circ\text{C}$ величина кристаллитов изменялась от 50 до 100 нм. Полученные результаты типичны для пленок и на других подложках.

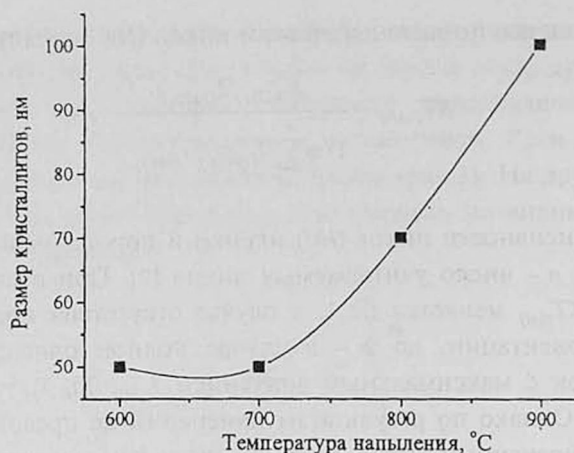


Рис.4. Зависимость размеров кристаллитов пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ на подложках $\text{Si}(111)$ от температуры напыления.

Микрофотографии поверхности пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ на Si указывают на переход от зеркальной ($T_H=780^\circ\text{C}$) к бугорковой ($T_H=860^\circ\text{C}$) структуре поверхности (рис.5). Такое поведение характерно только для пленок на Si . Пленки на подложках MgO , Al_2O_3 и Mo оставались гладкими и при $T_H > 800^\circ\text{C}$. Исключение составляли пленки на SiO_2 , поверхность которых покрывалась трещинами уже при $T_H = 680^\circ\text{C}$ из-за существенного различия коэффициентов теплового расширения кварца и $(\text{La,Ce})\text{B}_6$. Изменение морфологии поверхности пленок на Si обусловлено диффузией кремния в пленки и, по-видимому, образованием новой фазы, которая проявляется на рентгенограммах пиком с $2\theta \approx 25,6^\circ$.

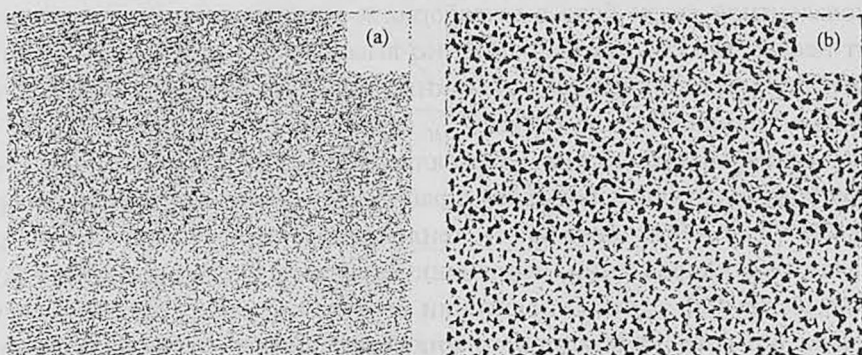


Рис.5. Микрофотографии поверхности пленок $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ на кремниевых подложках. Температура напыления 780°C (а) и 860°C (б). Увеличение 1000 раз.

Результаты рентгеновского микроанализа трех образцов приведены в табл.1. Таблица содержит данные о подложке, на которую напылялась пленка, температуре напыления, ускоряющем напряжении электронов (U), элементном составе пленки и химической формуле борида, которая соответствует

вует содержанию в пленке элементов La, Ce и B. Все пленки имели толщину ~ 700 нм. Измерения проводились при трех различных ускоряющих напряжениях, что соответствует различной глубине проникновения электронов в образец. Как показывают результаты анализа, при напряжении 10 кВ электронный пучок в подложку практически не проникает (нет Mg в пленке на подложке MgO, и очень мало содержание Al в образце на подложке Al₂O₃), и эти данные в наибольшей степени соответствуют реальному содержанию элементов в пленке. Однако из данных анализа образца на Si видно, что содержание кремния, измеряемое при различных U , практически не меняется. Очевидно, что это является результатом диффузии кремния из подложки в пленку.

Табл. 1. Данные рентгеновского микроанализа пленок (La,Ce)B₆.

Подложка	$T_H, ^\circ\text{C}$	U, kV	Содержание элементов, ат. %					Химическая формула бориды
			La	Ce	B	O	Mg, Si, Al	
MgO	780	10	11,93	0,2	87,6	0,27	-	La _{0,984} Ce _{0,016} B _{7,2}
		15	11,02	0,25	86,94	1,13	Mg - 0,66	La _{0,977} Ce _{0,023} B _{7,7}
		20	7,44	0,19	88,05	2,34	Mg - 1,98	La _{0,975} Ce _{0,025} B _{11,5}
Si	950	10	13,52	0,4	70,81	7,05	Si - 8,22	La _{0,97} Ce _{0,03} B _{5,1}
		15	10,78	0,16	77,75	4,45	Si - 6,85	La _{0,97} Ce _{0,03} B _{7,11}
		20	5,55	0,06	84,22	2,66	Si - 7,52	La _{0,989} Ce _{0,011} B ₁₅
Al ₂ O ₃	950	10	14,29	0,33	77,74	7,61	Al - 0,03	La _{0,977} Ce _{0,023} B _{5,32}
		15	13,09	0,26	80,91	5,47	Al - 0,27	La _{0,98} Ce _{0,02} B _{6,06}
		20	9,1	0,22	84,64	4,91	Al - 1,13	La _{0,976} Ce _{0,024} B _{9,08}

Из результатов анализа видно, что при $T_H=780^\circ\text{C}$ пленка практически не содержит кислорода, тогда как при $T_H=950^\circ\text{C}$ происходит частичное окисление пленки. Кислород содержится и в пленке на Si и не может быть приписан влиянию подложки. Соотношение B/(La+Ce) при $U=10$ кВ меняется от 7 при $T_H=780^\circ\text{C}$ до 5,1 при $T_H=950^\circ\text{C}$. Очевидно, что в данном температурном интервале можно добиться точной стехиометрии B/(La+Ce) = 6.

Таким образом, установлен оптимальный интервал температур напыления 780-800 $^\circ\text{C}$ для получения пленок (La,Ce)B₆ с максимальной интенсивностью дифракционных пиков и максимальной степенью преимущественной ориентации, что соответствует наилучшей кристалличности полученных пленок. С другой стороны, параметр кристаллической решетки пленок на Si максимально приближается к параметру объемного образца при более высоких температурах. Для пленок на других подложках дисторсия a относительно параметра массивного образца при $T_H > 800^\circ\text{C}$ существенно увеличивается. Подложки MgO, Si, Al₂O₃ и Mo использовались до $T_H=950^\circ\text{C}$. Диффузия кремния из подложки в пленку установлена достаточно надежно. Взаимодействия пленок с другими подложками не обнаружено. Полученные результаты будут использованы при дальнейшем поиске условий синтеза пленок (La,Ce)B₆ с оптимальными для применения в низкотемпературных термоэлектрических устройствах свойствами.

Авторы выражают благодарность Яне Хавранковой (Jana Havrankova, TESCAN, s.r.o.) за проведение рентгеновского микроанализа образцов. Работа поддержана Министерством науки и образования Армении и грантом NATO SfP No.974082.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Прохоров и др. Неорган. мат., 32, 1365 (1996).
2. K.Winzer. Solid State Com., 16, 521 (1975).
3. A.Kuzanyan, G.Badalyan, S.Harutyunyan, et al. Mat. Res. Soc. Symp., 626, 43, Z8.21.1 (2000).
4. G.G.Fritz, K.S.Wood, D.Van Vechten, A.L.Gyulamiryan, A.S.Kuzanyan, et al. Proc. of SPIE Meeting: X-Ray and Gamma-Ray Instrumentation for Astronomy XI, San Diego, August 2000. SPIE, 4140, 459.
5. Sh.Muranaka, Sh.Kawai. Jap. J. Appl. Phys., 15, 587 (1976).
6. K.R.Peschmann, J.T.Calow, and K.G.Knauff. J. Appl. Phys., 44, 2252 (1973).
7. W.Waldhauser, C.Mitterer, J.Laimer, H.Stori. Surface and Coatings Technology, 74-75, 890 (1995).
8. C. Mitterer. J. Solid State Chem., 133, 279 (1997).
9. И.Н. Журавлев и др. Неорган. мат., 9, 1162 (1973).

ԼԱՆԹԱՆ-ՑԵՐԻՈՒՄԻ ՀԵՔՍԱԲՈՐԻԴԻ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԴԱՄԱՍԿԱՅԹԱՅԻՆ ՓՈՇԵՆՍՏԵՑՈՒՄԸ:
ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՄԻԿՐՈԿԱՌՈՒՅՎԱԾԸ

Գ.Ռ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս.Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Վ.Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ

Էլեկտրոնադամապայթյուն փոշենստեցման մեթոդով տարբեր տակդիրների վրա սինթեզված են ցերիումի խառնուրդով լանթանի հեքսաբորիդի նուրբ թաղանթներ, որոնք հեռանկարային են ցածր ջերմաստիճանային ջերմաէլեկտրական սարքերում կիրառելու համար: Հետազոտված է միկրոկառուցվածքի և ռենտգենյան բնութագրերի փոփոխությունը, երբ փոշենստեցման ջերմաստիճանը փոփոխվում է 560–950°C տիրույթում: Ռենտգենյան դիֆրակտոգրամներից երևում է, որ թաղանթներն ունեն (100) հիմնական կողմնորոշում: 780–800°C ջերմաստիճանային տիրույթում ստացված են ռենտգենյան դիֆրակցիոն պիկերի ինտենսիվության և կողմնորոշման մեծագույն արժեքներ ունեցող թաղանթներ: Թաղանթների բյուրեղացանցի պարբերության մեծությունը փոփոխվում է կախված տակդիրից և փոշենստեցման ջերմաստիճանից: Նկատվել է սիլիցիումի դիֆուզիա տակդիրից թաղանթ, երբ փոշենստեցման ջերմաստիճանը գերազանցել է 800°C:

ELECTRON-BEAM DEPOSITION OF LANTHANUM-CERIUM HEXABORIDE THIN FILMS. X-RAY DIFFRACTION STUDY AND MICROSTRUCTURE

G.R. BADALYAN, S.I. PETROSYAN, S.R. HARUTYUNYAN,
V.H. VARDANYAN, A.S. KUZANYAN

Thin films of lanthanum hexaboride with cerium impurity, a thermoelectric material promising for low-temperature applications, are deposited on various substrates by electron-beam evaporation. The influence of the deposition temperature changing in the range of 560 – 950°C on the X-ray characteristics and microstructure is studied. The preferred (100) orientation of all films is obtained from XRD traces. In the range of 780 – 800°C deposition temperature the highest intensity of diffractions peaks and the highest degree of the preferred orientation are observed. The lattice parameter value depends on the deposition temperature and substrate material. At deposition temperatures above 800°C the diffusion of silicon from the substrate to the film is detected, which causes the change in the films morphology.