

А.Г. Григорьянц, А.И. Мисюров,
А.Е. Шупенев

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Использование наноразмерных термоэлектрических структур — перспективное направление развития конструкций термоэлектрических модулей. Тонкопленочные структуры теллурида висмута были получены в МГТУ им. Н.Э. Баумана методом импульсного лазерного осаждения. Проанализированы толщины и поверхности осажденных при различных режимах структур теллурида висмута. Приведена зависимость толщины осажденного слоя от температуры нагревателя и энергетических параметров лазерного излучения. Даны общие оценки стехиометрической однородности пленок в зависимости от режимов осаждения.

E-mail: alexnomaster@mail.ru, amisiurov@yahoo.com

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, теллурид висмута, модуль Пельтье, термоэлектричество, наноструктуры.

Современные тенденции миниатюризации в электронике и технике приводят к необходимости поиска новых способов обеспечения эффективного теплоотвода нагреваемых элементов конструкции, предъявляя все более жесткие технологические ограничения для конструкций теплообменников. Эффект Пельтье (1834), заключающийся в выделении или поглощении теплоты при прохождении электрического тока в месте контакта (спая) двух разнородных проводников, позволил создать термоэлектрические модули, применяемые в настоящее время во многих областях техники и электроники. Такие модули обладают рядом преимуществ: отсутствие подвижных частей; возможность миниатюризации; возможность охлаждения до сверхнизких температур и др. Однако возникает вопрос о повышении термоэлектрической эффективности работы подобных модулей.

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3) широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии, холодильниках, термостатах благодаря высоким значениям термоэлектрической эффективности [1]. В современных твердотельных термоэлектрических преобразователях энергии применяются преимущественно объемные материалы. Интерес к тонким и сверхтонким пленкам указанных полупроводников обусловлен перспективами создания миниатюрных устройств с более высокими функциональными возможностями. Локальное охлаждение или нагрев происходит приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в устройствах, созданных на ос-

нове объемных материалов [2]. Получение тонких пленок теллурида висмута традиционным методом термического испарения в вакууме сопряжено с трудностями, связанными с высоким парциальным давлением паров халькогена. В результате потери легколетучего компонента вследствие реиспарения атомов халькогена с поверхности растущей пленки при относительно высоких температурах ($T \geq 300$ °С) пленки имеют худшие электрические параметры по сравнению с параметрами монокристаллов. При более низких температурах роста пленки обладают, как правило, поликристаллической структурой [2].

Метод импульсного лазерного осаждения выгодно отличается от термических методов непрерывного осаждения тонких пленок полупроводников. Наличие большой доли возбужденных атомов и ионов позволяет снизить температуру эпитаксиального роста, а высокая скорость образования зародышей — осаждают чрезвычайно тонкие сплошные пленки (единицы нанометров). Кроме того, поскольку за один импульс испаряется незначительная масса вещества мишени, можно достаточно точно контролировать толщину пленки числом лазерных импульсов. Качество полученных методом лазерной абляции пленок сопоставимо с качеством пленок, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [2].

По сравнению с магнетронным и электронно-лучевым способами метод лазерного импульсного осаждения имеет меньшую производительность (в несколько раз), что объясняется низкой средней скоростью вследствие большой скважности импульсов. Повысить производительность такого метода можно путем увеличения площади испарения при сохранении плотности мощности излучения, а также увеличением частоты излучения. В то же время преимущества, присущие лазерному методу испарения (сохранение стехиометрического состава испаряемого вещества при переносе его на подложку, высокие импульсные скорости осаждения при возможности регулирования в широком диапазоне значений энергии частиц пара), позволяют применять метод лазерного импульсного осаждения при формировании наноразмерных тонкопленочных покрытий.

Принцип работы оборудования для импульсного лазерного осаждения следующий (рис. 1 и 2, *a*). В течение импульса лазерный луч эксимерного лазера 3, проходя через кварцевое окно 4, попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени 2, закрепленной на карусели 1. Часть вещества под воздействием излучения нагревается, испаряется и переносится в газоплазменной фазе на подложку 6, в последствии осаждаясь на ней в виде слоя 8. Подложка закреплена в подложкодержателе 5 и имеет возможность предварительного подогрева с помощью нагревателя 7. Подложке с мишенью придается вращательное движение вокруг их центров, а лазерный луч совершает нелинейно-поступательные движения, равномерно сканируя поверхность мишени.

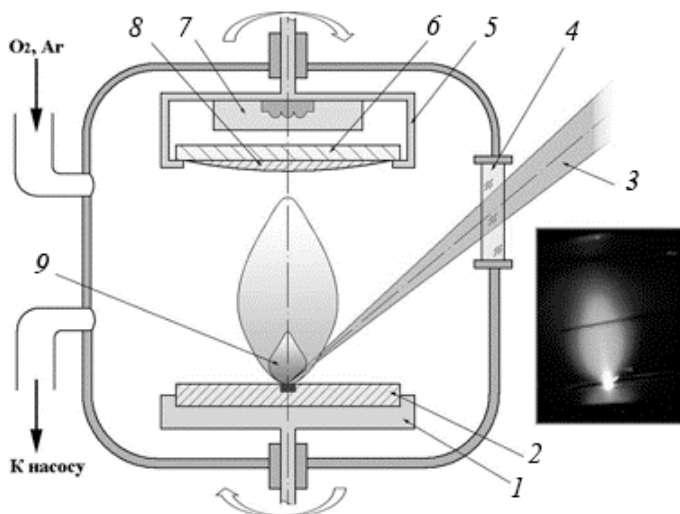
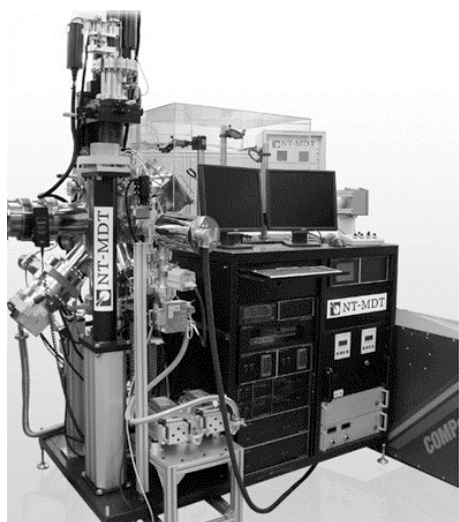
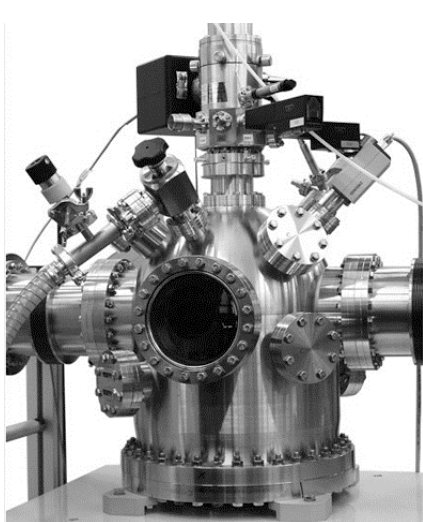


Рис. 1. Схема процесса импульсного лазерного осаждения:

1 — карусель; 2 — мишень; 3 — эксимерный лазер; 4 — кварцевое окно; 5 — подложкодержатель; 6 — подложка; 7 — нагреватель; 8 — слой; 9 — приповерхностная плазма (эрозионный факел)



а



б

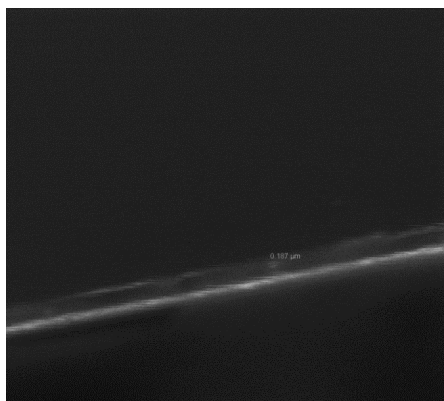
Рис. 2. Модуль импульсного лазерного осаждения (а) и сверхвысоковакуумный модуль с колонной фокусированных ионных пучков (б) платформы «Нанофаб-100»

В МГТУ им Н.Э. Баумана проводятся исследования возможности получения тонких термоэлектрических пленок методом импульсного лазерного осаждения. Источником лазерного излучения является эксимерный лазер (Kr—F) с длиной волны лазерного излучения 248 нм, максимальной энергией до 400 мДж, длительностью импульса 30 нс и частотой следования импульсов до 10 Гц. В качестве мишеней ис-

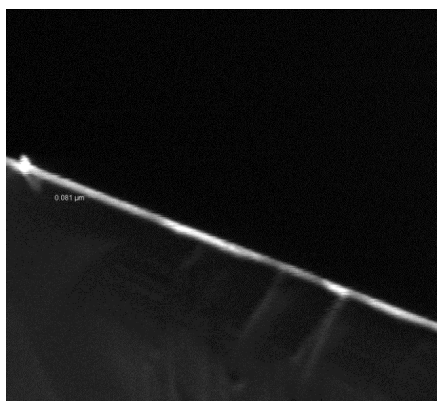
пользовались таблетки из прессованного порошка теллурида висмута. Эксперименты проводились в высоком вакууме (10^{-8} торр) при различных энергиях лазерного излучения и температурах подложки.

Морфологические исследования поверхности осажденных пленок теллурида висмута осуществлялись на сверхвысоковакуумном модуле с колонной фокусированных ионных пучков (рис. 2, б). Особенности состояния поверхностного слоя осажденных пленок зависят от толщины осажденного материала [1]. Поэтому начальными измерениями служили измерения толщины осажденного слоя при различных температурно-энергетических параметрах процесса осаждения.

Толщина осажденного слоя (рис. 3) измерялась в оптическом и электронно-оптическом режиме в торце свежего скола. Скол выполнялся перпендикулярно поверхности осажденного слоя приблизительно посередине полученного образца. Осуществлялось определенное число измерений, а затем подсчитывалось среднее значение.



a



б

Рис. 3. Толщина пленки теллурида висмута, осажденной при расстояниях $H = 15$ (а) и 50 (б) мм, температуре нагревателя $T = 20$ °С ($\times 4\ 000$)

По полученным данным была построена зависимость толщины осажденного слоя от температуры нагревателя при постоянной энергетике лазерного излучения на различных расстояниях между мишенью и подложкой (рис. 4). Зависимость имеет экстремальный характер с пиком для двух случаев положения подложки при температуре нагревателя 400 °С. Дальнейшее уменьшение толщины осажденного слоя можно объяснить усилением эффекта термического испарения атомов теллурида висмута с нагретой подложки.

Внешний вид поверхности пленок, осажденных при различных температурах, приведен на рис. 5. Значение температуры нагревателя варьировалось в пределах $20 \dots 800$ °С. Стрелками показаны участки с нарушенным стехиометрическим составом. Отмечено уменьшение частоты образования дефектных участков с увеличением расстояния между подложкой и мишенью.

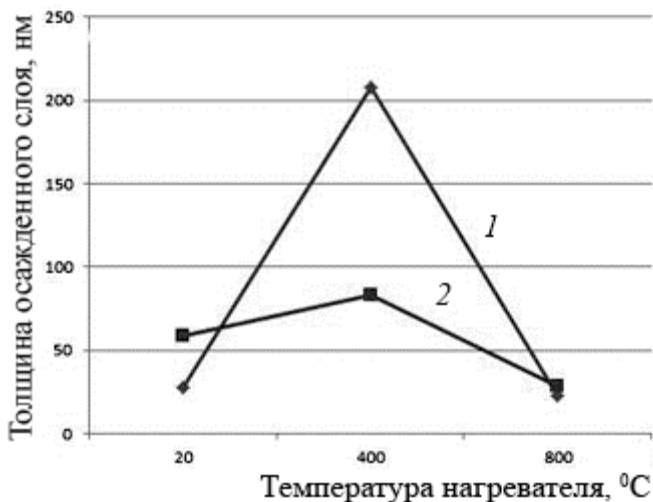


Рис. 4. Зависимость толщины осажденного слоя теллурида висмута от температуры нагревателя при расстояниях мишени от подложки 15 (1) и 50 (2) мм

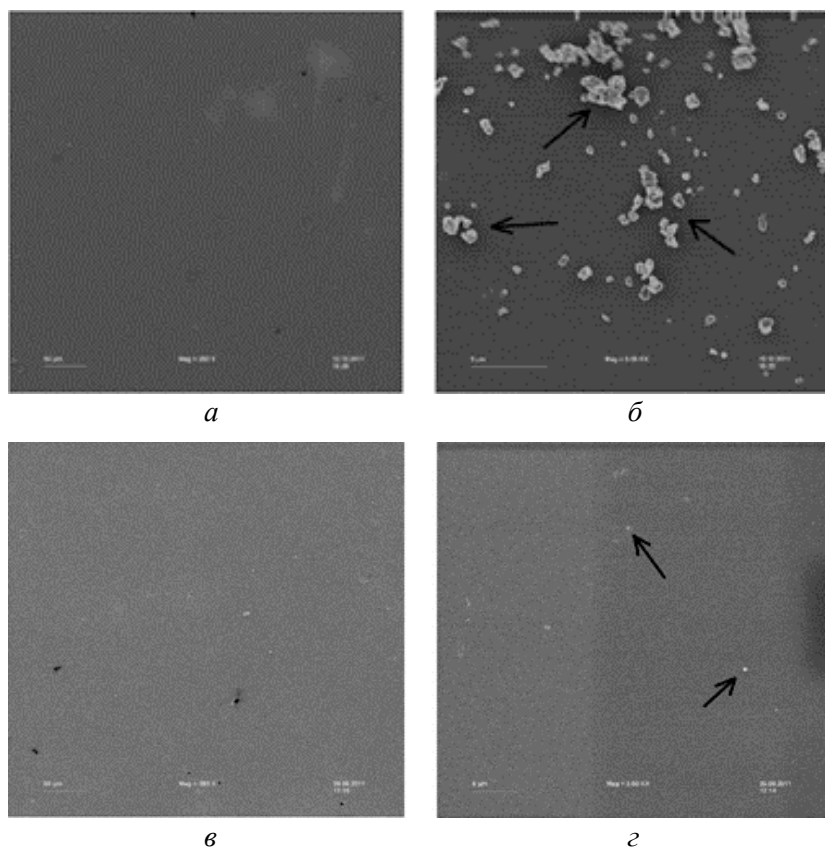
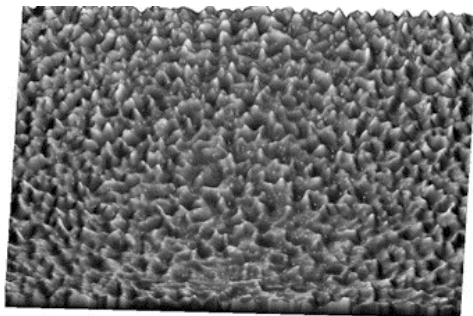


Рис. 5. Поверхность пленки теллурида висмута, осажденной при температуре нагревателя 20 °C с увеличением 280 (а) и 5 000 (б) раз, при температуре 400 °C с увеличением 280 (в) и 5 000 (г) раз

Для изучения нанорельефа поверхности тонких пленок использовались сверхвысоковакуумный сканирующий зондовый микроскоп JEOL JSPM 4610 и зондовый микроскоп NtegraSpectra. Анализ проводился для различных расстояний между мишенью и подложкой. Сканировался участок поверхности образца 5×5 мкм зондовым методом, в результате чего фиксировалась шероховатость. Средние значения шероховатости пленок составляют около 2 нм при толщине осажденного слоя 100 нм. Выявлено снижение шероховатости поверхности осажденного слоя с увеличением расстояния между мишенью и подложкой. Так, расстоянию $H = 15$ мм соответствует средняя шероховатость 2 нм, а расстоянию $H = 50$ мм — средняя шероховатость 18 нм (рис. 6). Возможным объяснением такого эффекта является уменьше-

Рис. 6. Шероховатость поверхности пленки теллурида висмута, осажденной при температуре нагревателя 400 °С и при расстоянии между мишенью и подложкой 15 мм



ние средней энергии осаждаемых на подложку частиц теллурида висмута с увеличением пути пролета осаждаемых частиц, вследствие чего снижается число и размеры образуемых ими кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута. — М.: Наука, 1972.
2. Осаждение тонких пленок Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 методом импульсной лазерной абляции / И.С. Вирт и др. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44.

Статья поступила в редакцию 11.09.2012