

# Атомно-силовая микроскопия пленок висмута

© В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vmgrabov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2007 г.)

Приведены результаты исследования структуры поверхности пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии. Пленки получены термическим испарением в вакууме на подложки из слюды с последующим отжигом. Установлено, что пленки имеют блочную структуру с преимущественной ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно подложке. Оси  $C_2$  соседних блоков имеют преимущественно взаимно противоположную ориентацию. В результате отжига размеры блоков с осью  $C_3$ , перпендикулярной подложке, увеличиваются за счет практически полного исчезновения блоков с произвольной ориентацией  $C_3$  и слияния блоков с одинаковой ориентацией. Размеры и конфигурация блоков выявляются наиболее четко при предварительной обработке пленок в слабом растворе травителя. Результаты представляют интерес для интерпретации данных о явлениях переноса в пленках висмута.

PACS: 68.37.Ps, 68.55.Jk

## 1. Введение

Для висмута и твердых растворов висмут–сурьма характерна возможность выращивания кристаллов с совершенной кристаллической структурой, что обеспечивает большие значения длины свободного пробега и высокие подвижности носителей заряда. Отношение удельного сопротивления  $\rho(300\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$ , которое используют как критерий совершенства, для таких кристаллов порядка 800 [1]. Поэтому в пленках висмута и сплавов висмут–сурьма в широком интервале температур проявляются как классические, так и квантовые размерные эффекты [2]. Естественно, что на кинетические параметры в пленках висмута существенное влияние оказывают дефекты, вид и концентрация которых определяются методами и режимами получения пленок [2–4].

Из данных [2] и исследований, выполненных ранее с применением металлографических методов и рентгеноструктурного анализа [3], известно, что кристаллическая структура пленок висмута отличается упорядоченной текстурой: в большинстве случаев, особенно на подложках из слюды, ось  $C_3$  всех кристаллитов ориентирована перпендикулярно плоскости подложки. В пленках, полученных при температуре подложки меньше  $30^\circ\text{C}$ , появляются кристаллиты с наклонной ориентацией оси  $C_3$  относительно плоскости подложки. Вероятность появления таких кристаллитов возрастает при понижении температуры подложки и при применении подложек с аморфной структурой (стекло). Подложки из NaCl, KCl, KBr и определенных условиях позволяют получить пленки с ориентацией  $C_3$  параллельно подложке [2]. Отжиг пленок на всех подложках приводил к переходу к текстуре с ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно подложке. Указанные выше методы исследования структуры пленок не позволяют получить информацию о взаимной ориентации осей  $C_1$  и  $C_2$  в соседних кристаллитах. Кроме того, для выявления структуры пленок толщиной

менее  $1\ \mu\text{m}$  травление становится неэффективным, поэтому для указанного диапазона толщин использовали закономерности, полученные металлографическими методами для пленок большей толщины.

Широкие возможности в исследовании структуры пленок предоставляет применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) [5]. В настоящей работе приведены результаты исследования методом АСМ структуры пленок висмута, приготовленных методом термического напыления в вакууме на различные подложки.

## 2. Эксперимент

Напыление пленок висмута производилось методом непрерывного термического испарения в вакууме около  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. При исследовании закономерностей процессов напыления изменялись: температура подложки, толщина пленки, материал подложки. Отжиг пленок проводился непосредственно в установке для напыления в вакууме при температуре  $220^\circ\text{C}$  в течение 30 min. В качестве кристаллических подложек использовалась телевизионная слюда, в качестве аморфных — покровные стекла. Были изготовлены пленки толщиной от 0.1 до  $5\ \mu\text{m}$  при температурах подложки от 20 до  $200^\circ\text{C}$ . Толщина пленок измерялась методом оптической интерферометрии.

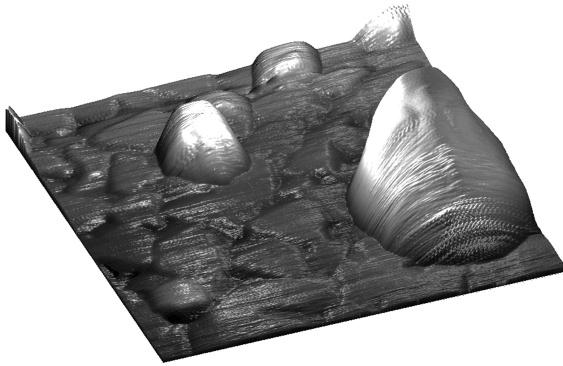
Для получения детальной информации о структуре пленок, в частности для исследования размеров блоков пленок толщиной от  $1\ \mu\text{m}$  и меньше, а также для уточнения ориентации кристаллитов в плоскости подложки был использован метод сканирующей АСМ.

Исследование структуры поверхности пленок производилось на воздухе с использованием атомно-силового микроскопа SMENA компании NT-MDT в полуконтактном режиме. Использовались кантелевры с резонансной частотой около 150 и 255 kHz, радиусом кривизны острия  $\leq 10\ \text{nm}$  и углом при его вершине  $\leq 22^\circ$ .

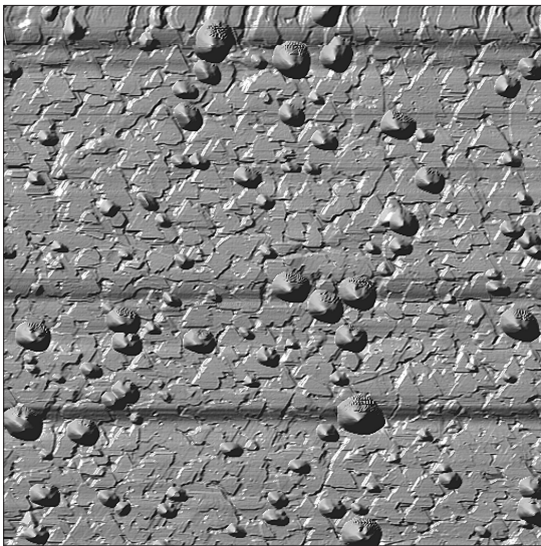
Для получения более полной информации о структуре пленок в настоящей работе был предложен и реализован комбинированный способ изучения структуры поверхности пленок, сочетающий химическое травление с последующей АСМ.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

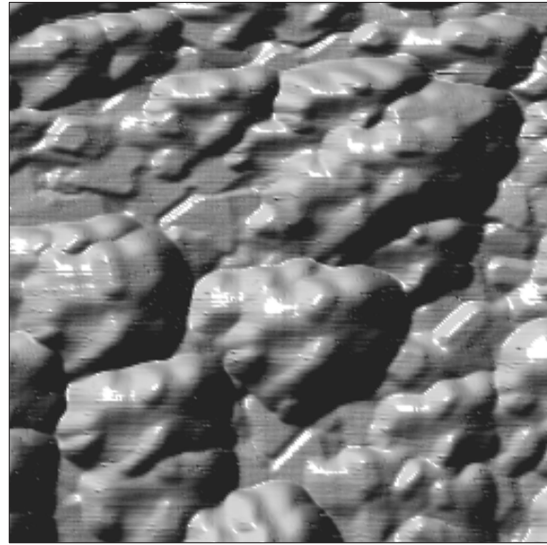
На поверхности пленок висмута на подложках из слюды, полученных при температуре подложек выше  $80^{\circ}\text{C}$ , можно выделить два типа структурных неоднородностей: трехмерные выпуклые образования в виде бугорка и треугольная текстура самой пленки (рис. 1). Как видно из рис. 1, 2, на пленках висмута имеются бугорки различной высоты с различным диаметром основания. Характерные размеры бугорков зависят от режима по-



**Рис. 1.** Пленка  $\text{Bi}$  толщиной  $300\text{ nm}$ . Материал подложки — слюда. Температура подложки  $80^{\circ}\text{C}$ . Отжиг не проводился. Размер скана  $2 \times 2 \times 0.3\ \mu\text{m}$ .



**Рис. 2.** Пленка  $\text{Bi}$  толщиной  $300\text{ nm}$ . Материал подложки — слюда. Температура подложки  $80^{\circ}\text{C}$ . Отжиг проводился. Размер скана  $10 \times 10\ \mu\text{m}$ .



**Рис. 3.** Пленка  $\text{Bi}$  толщиной  $300\text{ nm}$ . Материал подложки — слюда. Температура подложки  $20^{\circ}\text{C}$ . Отжиг не проводился. Размер скана  $2 \times 2\ \mu\text{m}$ .

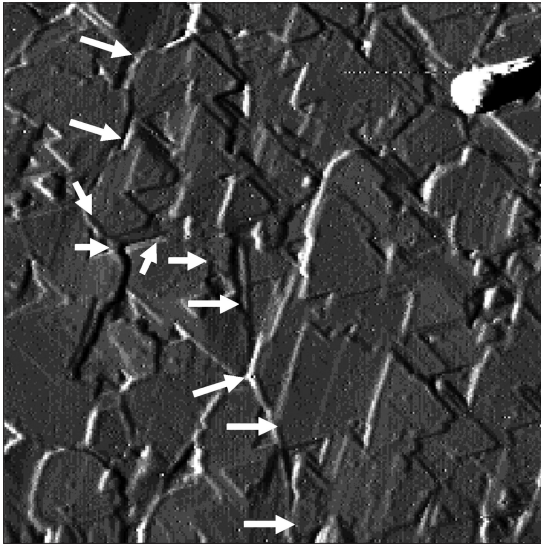
лучения пленки и в большинстве случаев принимают значения в интервале: высота — от  $100$  до  $400\text{ nm}$  над поверхностью пленки, диаметр основания — в диапазоне  $0.4\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ . Статистический анализ показал, что, несмотря на различные размеры, геометрия бугорков остается неизменной. Для всех пленок, полученных при температуре подложки выше  $80^{\circ}\text{C}$ , угол при вершине бугорка составляет около  $120^{\circ}$ .

Треугольная текстура представляет собой фигуры роста, отражающие кристаллическую структуру висмута, фигуры роста в большинстве случаев представляют собой плоские треугольники, выступающие на  $2\text{--}20\text{ nm}$  и заполняющие всю поверхность пленки (рис. 2).

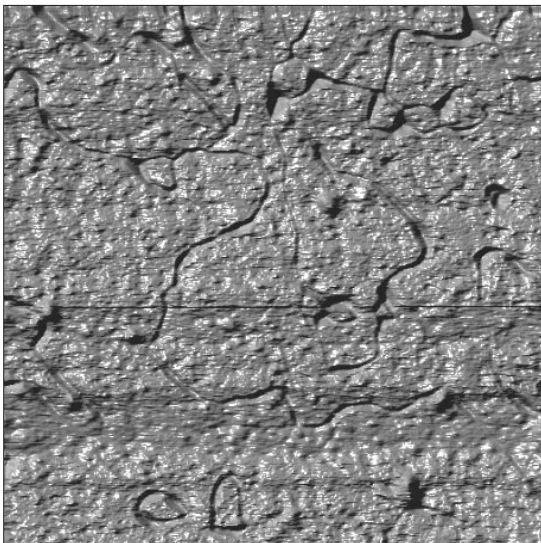
Несколько другую структуру имеет поверхность пленок висмута, полученных при температуре подложки, близкой к комнатной. На сканах пленки висмута толщиной  $300\text{ nm}$ , полученной при температуре подложки  $20^{\circ}\text{C}$  без отжига, отчетливо видны кристаллиты-зародыши различной формы и ориентации размерами  $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$  (рис. 3). При низких температурах подложки реализуется механизм послойного наращивания и пленка представляет собой совокупность неупорядоченных кристаллитов. Таким образом, пленки висмута, полученные при температуре подложки, близкой к комнатной, и не подвергавшиеся отжигу, имеют мелкокристаллическую структуру при отсутствии корреляции в кристаллографической ориентации отдельных кристаллитов. При этом образований, похожих на бугорки (рис. 1), не наблюдается.

При увеличении температуры подложки степень упорядоченности структуры пленок висмута возрастает. На рис. 2, 4 приведены изображения поверхности пленок висмута, изготовленных при температуре подложки  $80$  и  $120^{\circ}\text{C}$ . Изображения получены с использованием АСМ

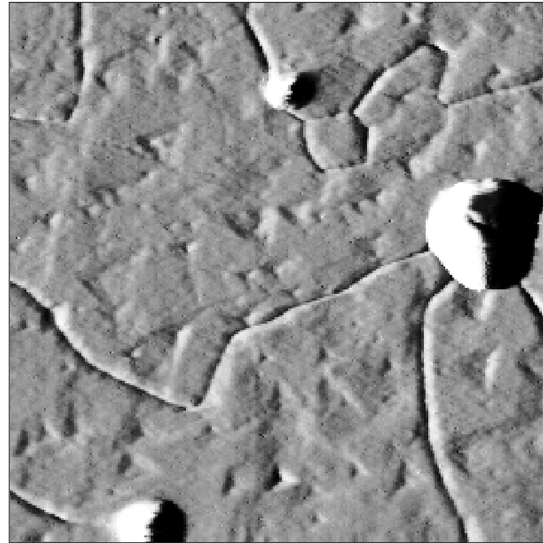
при разрешении сканирования 256 точек на строку и размерах скана  $10 \times 10$  и  $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}$ . Обращают на себя внимание фигуры роста, упорядоченно расположенные на поверхности пленки, которые видны особенно четко на рис. 4. Эта упорядоченность проявляется в ориентации тригональной оси перпендикулярно подложке, а также в согласованной ориентации бинарной и биссекторной кристаллографических осей в соседних фигурах роста (рис. 4). Границы блоков в виде обрывов фигур роста на рис. 2 проявляются нечетко. Они становятся отчетливо видны при разрешении сканирования



**Рис. 4.** Пленка Вi толщиной 300 nm. Материал подложки — слюда. Температура подложки  $120^\circ\text{C}$ . Отжиг проводился. Размер скана  $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}$ . Стрелками указаны обрывы фигур роста и граница кристаллитов.



**Рис. 5.** Пленка Вi толщиной 1 μm. Материал подложки — слюда. Температура подложки  $120^\circ\text{C}$ . Отжиг проводился. Размер скана  $20 \times 20 \mu\text{m}$ . Пленка подвергалась травлению.



**Рис. 6.** Пленка Вi толщиной 300 nm. Материал подложки — слюда. Температура подложки  $120^\circ\text{C}$ . Отжиг проводился. Размер скана  $5 \times 5 \mu\text{m}$ . Пленка подвергалась травлению.

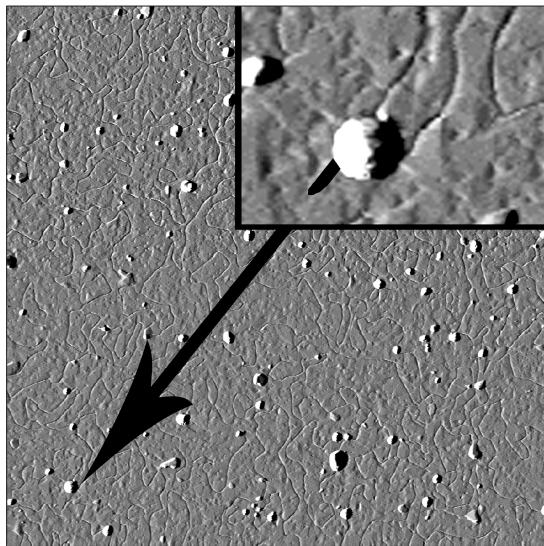
256 точек на строку, когда размер скана ( $4.5 \times 4.5 \mu\text{m}$ ) меньше величины кристаллитов, выявляемых с помощью металлографии [3] (примерно  $5 \mu\text{m}$  [3]). На скане (рис. 2) видна только часть межкристаллитной границы, что не позволяет установить размеры и конфигурацию кристаллитов.

Чтобы выявить межкристаллитные границы методом АСМ при размерах сканов  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , превышающих предполагаемые размеры кристаллитов, поверхность пленок предварительно подвергали химической обработке. Травитель представлял собой 5–10% водный раствор смеси кислот: азотной (7 частей) и уксусной (6 частей). Время травления составляло от 2 до 20 s. Травление выявляло рельеф, обусловленный различными дефектами структуры, в том числе границами блоков.

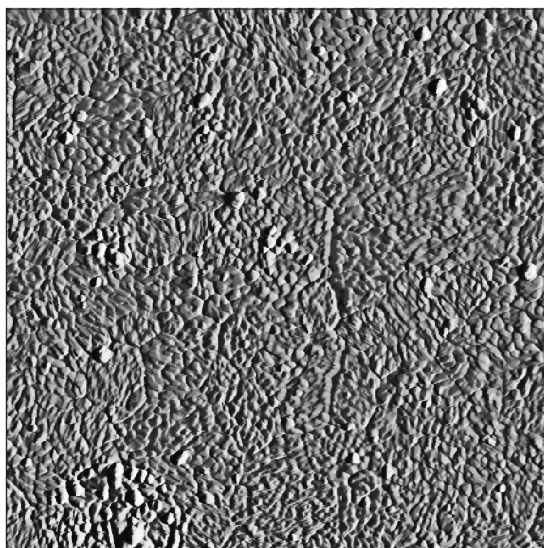
На рис. 5 приведено АСМ-изображение поверхности пленки висмута, обработанной указанным слабым травящим раствором. На рисунке четко просматриваются границы кристаллитов, что позволяет определить их характерный размер и конфигурацию.

При оптимальном подборе концентрации раствора и времени травления на пленке удастся получить дислокационные ямки травления (рис. 6), позволяющие определить взаимную ориентацию кристаллитов.

Для наблюдения конфигурации кристаллитов необходимо сканировать достаточно большие площади поверхности пленки (порядка  $40 \times 40 \mu\text{m}$ ), а ямки травления являются небольшими объектами (около  $0.2\text{--}0.3 \mu\text{m}$ ). В связи с этим для одновременного наблюдения дислокационных ямок травления и конфигурации кристаллитов при сканировании больших площадей ( $40 \times 40 \mu\text{m}$ ) необходимо увеличение разрешения сканирования хотя бы до 1024 точек на строку (обычно исследователи используют разрешение сканирования 256 точек на



**Рис. 7.** Пленка Вi толщиной 300 nm. Материал подложки — слюда. Температура подложки 120°C. Отжиг проводился. Размер скана 40 × 40 μm. Пленка подвергалась травлению. На вставке — увеличенная в 5 раз часть скана пленки.



**Рис. 8.** Пленка Вi толщиной 2 μm. Материал подложки — стекло. Температура подложки 170°C. Отжиг проводился. Размер скана 40 × 40 μm.

строку). При этом необходимо также четырехкратное увеличение времени сканирования одной строки, чтобы скорость прохождения кантилевера по поверхности осталась оптимальной. Подобный скан приведен на рис. 7.

Как и фигуры роста, ямки травления соседних кристаллитов на пленках висмута, напыленных на слюдяную подложку, имеют противоположную ориентацию (по крайней мере при температуре подложки выше 80°C; при более низкой температуре подложки структура менее упорядочена), что соответствует повороту

осей  $C_1$  и  $C_2$  на угол  $\pm 60$  или  $180^\circ$  при сохранении ориентации  $C_3$ . Как следует из рис. 7, кристаллиты представляют собой длинные (более 50 μm), вплетенные друг в друга фигуры. При этом в любом выделенном направлении границы кристаллитов встречаются через единицы микрометров (рис. 7). Кроме того, внутри кристаллитов сложной формы могут встречаться и кристаллиты меньших размеров округлой формы (рис. 7). Установленный факт противоположной ориентации ямок травления и фигур роста в соседних кристаллитах пленок висмута обеспечивает возможность отнесения той или иной области поверхности пленки висмута к определенному кристаллиту — даже если границы кристаллитов выражены недостаточно четко, в том числе и при сканировании поверхности без предварительного травления.

Необходимо отметить, что поверхность пленок висмута, полученных на различных подложках, отражает объемную структуру пленок в исследованном диапазоне толщин. Это подтверждают результаты сканирования поверхности пленки висмута толщиной более 1 μm на подложке из стекла. Как видно из рис. 8, на поверхность отчетливо выходят границы кристаллитов с различной кристаллографической ориентацией.

#### 4. Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что метод АСМ в сочетании с методом химического травления может успешно применяться для исследования не только поверхностной, но и объемной структуры пленок висмута. Полученные результаты могут быть использованы при исследовании структуры пленок других материалов.

Характерной особенностью пленок висмута на кристаллических подложках из слюды является ориентация оси  $C_3$  перпендикулярно подложке. При этом пленки состоят из двух типов кристаллитов, для которых фигуры роста и ямки травления имеют форму треугольников, близких к равносторонним, с противоположной ориентацией одной из вершин, что указывает на корреляцию в ориентации бинарных осей соседних кристаллитов. При исследовании кинетических эффектов такую пленку можно считать монокристаллической.

В пленках на аморфных подложках из стекла кристаллиты имеют четко выраженный рельеф на поверхности вследствие различия углов ориентации оси  $C_3$  относительно нормали к плоскости подложки.

Полученные результаты обеспечивают возможность оптимизации режимов получения пленок висмута, а также количественного учета дефектности структуры пленок при изучении влияния дефектов структуры на физические свойства, в особенности на явления переноса.

## Список литературы

- [1] Г.А. Иванов, В.М. Грабов. ФТП **29**, 1040 (1995).
- [2] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [3] Г.А. Иванов, В.М. Грабов, Т.В. Михайличенко. ФТТ **15**, 573 (1973).
- [4] J. Chang, H. Kim, J. Nam, M.H. Jeon, W.Y. Lee. J. Appl. Phys. **98**, 023 906/1 (2005).
- [5] А.С. Рыков. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. Наука, СПб (2001). 52 с.