

УДК 621.315.592

XV Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2016“, Санкт-Петербург, 15–16 ноября 2016 г.

## Структура пленок висмута, полученных с применением предварительно сформированного на подложке ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута

© В.М. Грабов<sup>1</sup>, Е.В. Демидов<sup>1,¶</sup>, Е.К. Иванова<sup>1</sup>, Н.С. Каблукова<sup>1</sup>, А.Н. Крушельницкий<sup>1</sup>, С.В. Сенкевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: demidov\_evg@mail.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Для улучшения структуры тонких пленок висмута, получаемых методом термического испарения в вакууме, апробировано использование в качестве подложки ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута, сформированных на пластинах слюды. Ансамбль островков формировался путем химического травления монокристаллической пленки висмута толщиной 1 мкм, полученной зонной перекристаллизацией под покрытием. Методами рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии и методом дифракции отраженных электронов в сканирующем электронном микроскопе исследована структура полученных пленок.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44628.14

### 1. Введение

В настоящее время внимание большого числа исследователей всего мира приковано к низкоразмерным структурам (тонким пленкам и нитям) на основе висмута и твердых растворов висмут–сурьма по нескольким причинам.

Первое, это теоретическое предсказание в них нового состояния вещества, так называемого „топологического изолятора“ — материала, проводящего электрический ток только в поверхностном слое. Проводящие свойства поверхности являются следствием сильного спин-орбитального взаимодействия, которое проявляется наиболее существенно в полупроводниках на основе элементов с большим атомным номером и приводит к возникновению спин-расщепленных топологических поверхностных состояний с дисперсией дираковского типа. Последние защищены симметрией обращения времени от рассеяния на дефектах. Особенности такой проводимости позволяют надеяться на создание новых приборов в наноэлектронике и спинтронике.

Второе, это возможность использования размерных эффектов в электронных и фононных явлениях для увеличения термоэлектрической эффективности висмута и твердого раствора висмут–сурьма, являющихся высокоэффективными термоэлектрическими материалами в низкотемпературной области.

Ранее исследование свойств тонких пленок висмута и твердых растворов висмут–сурьма проводилось на образцах, имеющих блочную структуру. При этом размеры блоков могут варьироваться от нескольких нанометров до десятков микрометров и иметь различную кристаллографическую ориентацию в зависимости от условий получения и толщины пленки [1–4], что затрудняет получение воспроизводимых результатов и их интерпретацию.

Пути совершенствования структуры пленок чаще всего сводятся к подбору режимов получения и проведению отжига, что не обеспечивает формирование монокристаллических пленок, так как рост пленки происходит из множества центров зарождения. Вследствие трудностей изготовления монокристаллических пленок сплавов висмут–сурьма, работы по их исследованию практически отсутствуют в мировой литературе.

Выполненные ранее эксперименты по получению пленок висмута и твердых растворов висмут–сурьма методом зонной перекристаллизации под покрытием позволили впервые решить задачу получения монокристаллических пленок системы висмут–сурьма при контроле их структуры и состава методами атомно-силовой микроскопии и электронно-зондового микроанализа распределения элементов [5]. Положительные результаты получены для пленок толщиной от 200 нм до 3 мкм на подложках из слюды (мусковит) и полиимида при использовании защитного покрытия из КВг.

В ходе экспериментов по зонной перекристаллизации пленок толщиной менее 200 нм было установлено, что такие пленки в процессе зонной плавки под покрытием стягиваются в капли. Это обусловлено действием сил поверхностного натяжения в объеме расплавленной зоны, несовершенством сопряжения пленки и покрытия и влияния ряда других факторов, не позволяющих данным методом сплошные пленки висмута толщиной менее 200 нм.

При этом методом термического напыления в вакууме или в установках молекулярно-лучевой эпитаксии успешно получают сплошные пленки висмута и твердого раствора висмут–сурьма с минимальной толщиной порядка нескольких нанометров [1]. Однако монокристаллические пленки таким образом получить не удастся, вследствие того, что процесс роста происходит из множества центров зарождения [6], и даже на монокристаллических подложках зародыши новой фазы имеют кристаллографическую разориентацию [4]. Это приводит к формированию блочной структуры при образовании сплошной пленки.

В рамках данной работы предложен и апробирован способ, обеспечивающий устранение принципиального несовершенства стандартных методов получения тонких пленок висмута — рост тонкой пленки из множества центров зарождения, имеющих различную кристаллографическую ориентацию относительно друг друга. Основная идея нового способа заключается в формировании заготовки в виде ансамбля маленьких островков, имеющих одинаковую кристаллографическую ориентацию, путем травления монокристаллической пленки висмута толщиной более 200 нм. Следующим этапом является использование данной заготовки в качестве подложки для выращивания монокристаллической сплошной пленки необходимой толщины в установке термического напыления висмута в вакууме. При соответствующем режиме напыления возможен рост пленки из сформированного ансамбля одинаково ориентированных островков.

## 2. Методика эксперимента

Формирование заготовки в виде ансамбля островков размерами десятки и сотни нанометров, имеющих одинаковую кристаллографическую ориентацию, проводилось химическим травлением монокристаллической пленки висмута толщиной 1 мкм, полученной методом зонной перекристаллизации под покрытием [5]. В качестве травителя использовалась смесь азотной и уксусной кислот в соотношении 1:9 (по объему). В качестве подложки использовалась слюда (мусковит).

Формирование на подложке сплошного слоя висмута производилось в установке термического напыления в вакууме „Ватт-300 ЭЛ/СВ“ с использованием безмасляной системы откачки при глубине вакуума  $10^{-8}$  мм рт. ст. и температуре подложки 250°С. Исследование структуры полученных пленок производилось методами рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии и

методом дифракции отраженных электронов в сканирующем электронном микроскопе.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены дифрактограммы пленки висмута на слюде (полученной разработанным в данной работе способом), слюды и дифрактограмма от плоскости (111) монокристалла висмута. Толщина сформированного слоя составляла 400 нм. Дифрактограмма от плоскости пленки висмута, полученная разработанным способом, соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмута за вычетом пиков от слюды, что указывает на преимущественную ориентацию этой плоскости параллельно подложке в полученных пленках висмута.

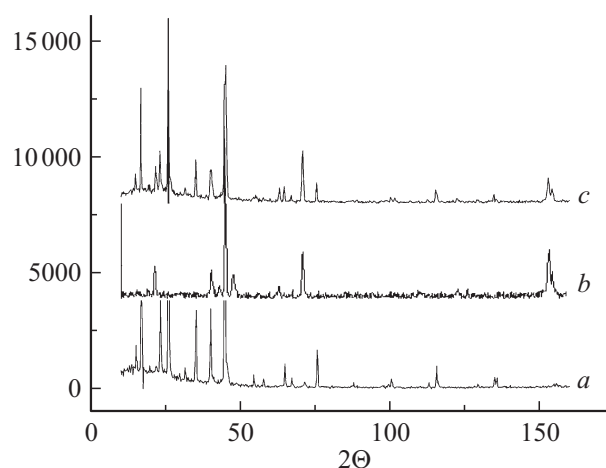


Рис. 1. Дифрактограммы слюды (а) плоскости (111) монокристалла висмута (b) и пленки висмута на слюде (c).

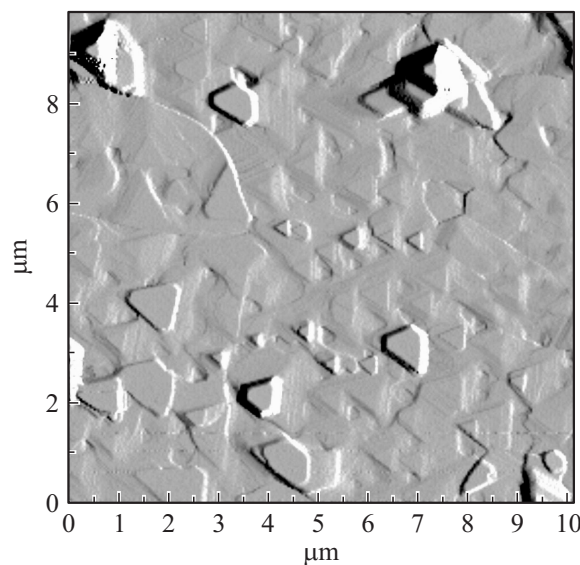
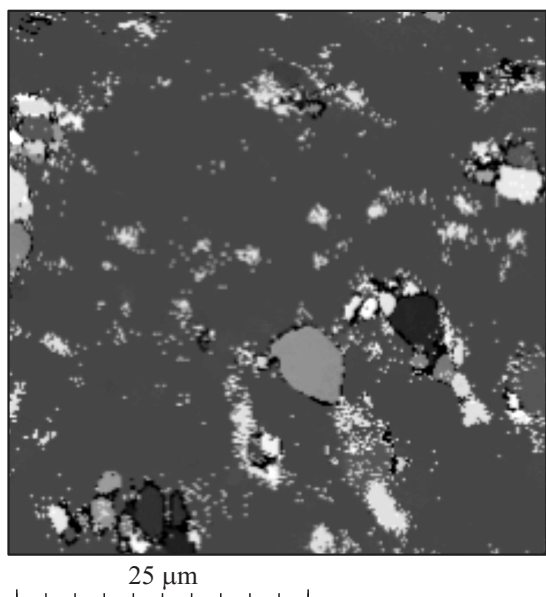


Рис. 2. АСМ изображение пленки Вi, выращенной с использованием ансамбля островков.



**Рис. 3.** Карта кристаллографических ориентаций, полученная методом дифракции отраженных электронов, пленки Bi, выращенной с использованием ансамбля островков.

Малая полуширина дифракционных максимумов на дифрактограмме пленки висмута и хорошее разрешение максимума 5-го порядка  $K\alpha$ -линий меди (рис. 1) указывают на высокое совершенство структуры.

Атомно-силовая микроскопия пленок висмута, полученных вышеуказанным способом, показала преимущественно эпитаксиальный рост пленки. На рис. 2 приведено АСМ изображение поверхности пленки висмута. Четко просматриваются одинаково ориентированные треугольные фигуры роста, что означает одинаковую кристаллографическую ориентацию данных участков пленки [7]. Необходимо отметить наличие на АСМ изображении небольшого участка с другой ориентацией фигур роста.

На рис. 3 для пленки Bi, выращенной с использованием ансамбля островков, представлена карта кристаллографических ориентаций, полученная методом дифракции отраженных электронов в электронном микроскопе. На карте видно, что пленка представляет собой единый монокристалл с плоскостью (111), параллельной плоскости подложки с вкраплениями блоков, занимающими площадь 10–20%.

Таким образом, проведенное исследование показало, что разработанный способ позволяет получать тонкие пленки с преимущественно единой кристаллографической ориентацией по всей площади. С помощью разработанной методики удалось получить сплошные пленки висмута с наименьшей толщиной 80 нм.

#### 4. Заключение

Предложен и апробирован способ получения пленок висмута с применением предварительно сформирован-

ного на подложке ансамбля одинаково ориентированных монокристаллических островков висмута. Методами рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии и методом дифракции отраженных электронов в сканирующем электронном микроскопе установлено, что полученная пленка представляет собой единый монокристалл с встречающимися вкраплениями блоков. Положительные результаты удалось достичь на пленках с минимальной толщиной 80 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00313) и Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

#### Список литературы

- [1] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов. *Гальваноманитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавов висмут-сурьма*. Монография (СПб., РГПУ им. А.И. Герцена, 2011).
- [2] N. Marcano, S. Sangiao, J.M. De Teresa, L. Morellon, M.R. Ibarra, M. Plaza, L. Perez. *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, **322**, 1460 (2010).
- [3] K.S. Wu, M.Y. Chern. *Thin Sol. Films*, **516**, 3808 (2008).
- [4] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **52**, 1219 (2010).
- [5] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова, Е.В. Демидов, А.Н. Крушельницкий. *Письма ЖТФ*, **41**, 20 (2015).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН*, **168**, 1083 (1998).
- [7] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, М.М. Климантов. *ФТТ*, **51**, 800 (2009).

*Редактор Г.А. Оганесян*

#### The structure of the bismuth films obtained by using the previously formed the system of identically oriented monocrystal bismuth islands

V.M. Grabov<sup>1</sup>, E.V. Demidov<sup>1</sup>, E.K. Ivanova<sup>1</sup>, N.S. Kablukova<sup>1</sup>, A.N. Krushelnitskii<sup>1</sup>, S.V. Senkevich<sup>2</sup>

<sup>1</sup> The Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We used the system of the identically oriented monocrystal bismuth islets formed on the plates of mica as the substrate to improve the structure of the thin bismuth films. The system of islands was formed by chemical etching of the monocrystal bismuth film with the thickness of 1  $\mu\text{m}$ , obtained by zone recrystallization under covering. We studied the structure of the obtained films by  $x$ -ray diffraction, atomic force microscopy, electron microscopy.