

ИК прозрачность тонких висмутовых пленок

© Е.Ю. Шампаров, А.Л. Бугримов, С.В. Родэ, И.Н. Жагрина

РГУ им. А.Н. Косыгина,
117997 Москва, Россия
e-mail: shamparov-eu@rguk.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.
В окончательной редакции 15.12.2021 г.
Принята к публикации 28.01.2022 г.

Измерены инфракрасные спектры пропускания и отражения серии образцов висмутовых пленок различной толщины на одинаковых подложках из монокристаллического кремния. Исследованы осцилляции пропускания и отражения, обусловленные интерференцией на толщине пленки. Оценены свойства подложки. Рассчитаны показатели преломления и поглощения висмута.

Ключевые слова: висмут, пленка, ИК, интерференция.

DOI: 10.21883/OS.2022.07.52730.2193-21

Введение

Свойства висмута всегда были интересны научному сообществу. Во-первых, это самое тяжелое стабильное вещество. Уже только поэтому ему присущи крайне малая теплоемкость и большое расстояние между атомами в решетке. Во-вторых, он химически крайне инертен и относится к редкому набору веществ, встречающихся в природе в чистом виде. Специально выполненное окисление его поверхности можно использовать для визуализации кристаллических дефектов [1]. В-третьих, из простых веществ только висмут, сурьма и графит обладают сильно анизотропной слоистой кристаллической структурой [2,3]. Причем структуры сурьмы и висмута настолько похожи, что атомы замещают друг друга в них практически без искажения. Вещества образуют ряд твердых растворов с любой долей компонента и совместной кристаллической структурой. В-четвертых, из простых веществ только висмут и графит относят к полуметаллам. Последние два пункта определяют висмут и структуры $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в разряд „топологических изоляторов“, исследования свойств которых наряду со свойствами графена в последнее время крайне популярны [2,4]. Здесь мы не будем подробно останавливаться на этих свойствах. Уточним только, что при комнатной (высокой) температуре, о свойствах висмута при которой идет речь в этой работе, различия поведения структур сглаживаются [5,6]. Однако еще отметим немаловажный для построения подобных структур факт. В-пятых, температуры распыления висмута и сурьмы (соответствующие давлению насыщенного пара около 0.1 Torr) очень близки. Поэтому при совместном вакуумном термическом распылении их смеси формируются структуры с равномерным по всему объему содержанием компонентов.

Монокристаллы висмута легко вырастить. Уже при размалывании застывшей бульки можно встретить кристаллы размером до сантиметра с естественной гран-

кой. Кристаллы висмута имеют слоистую структуру. Расстояние между атомами в слое существенно меньше расстояния до атомов соседнего слоя. Анизотропия структуры висмута оказывает определяющее влияние на рост его кристаллов. Энергетически более выгоден рост слоев, параллельный поверхности, на которой он происходит. Поверхность, на которой происходит рост, оказывает ориентирующее действие, а адгезия к поверхности получается слабой. Любые значительные неровности поверхности катастрофически нарушают адгезию. Со временем пленки висмута на таких поверхностях деградируют, он от них отщепляется и осыпается в виде чешуек. Стабильность пленок можно воспринимать как критерий качества поверхности. На резких неровностях висмутовая пленка часто просто ломается. Поэтому мы, например, рекомендуем напылять контактные площадки поверх, а не под висмут. Разумеется, крайне важно обеспечить чистоту поверхности. До сих пор достаточно просто и популярно [1,5–7] использовать в качестве подложки для напыления только что расщепленную слюду. Мы использовали хранимый и подготовленный в чистой комнате соответствующим образом монокристаллический кремний.

Адгезия висмутовых пленок к поверхности резко возрастает при подогреве подложки примерно до 110°C [7]. Причем этот эффект заметен на разных видах подложек: и на слюде, и на кремнии, и на кремнии с оксид-нитридным покрытием, и на полиимиде. Как показывают исследования [6,7], эффект обусловлен изменением структуры самой пленки, состоящей при комнатной температуре подложки из случайным образом ориентированных на плоскости кристаллитов. При подогреве подложки кристаллиты взаимно ориентированы и связаны характерным для висмута двойникованием. Размеры кристаллитов можно увеличивать посредством отжига пленок в вакууме. Однако эффекты, связанные с размером кристаллитов, становятся существенными только при низких температурах, когда эти размеры сравнимы с

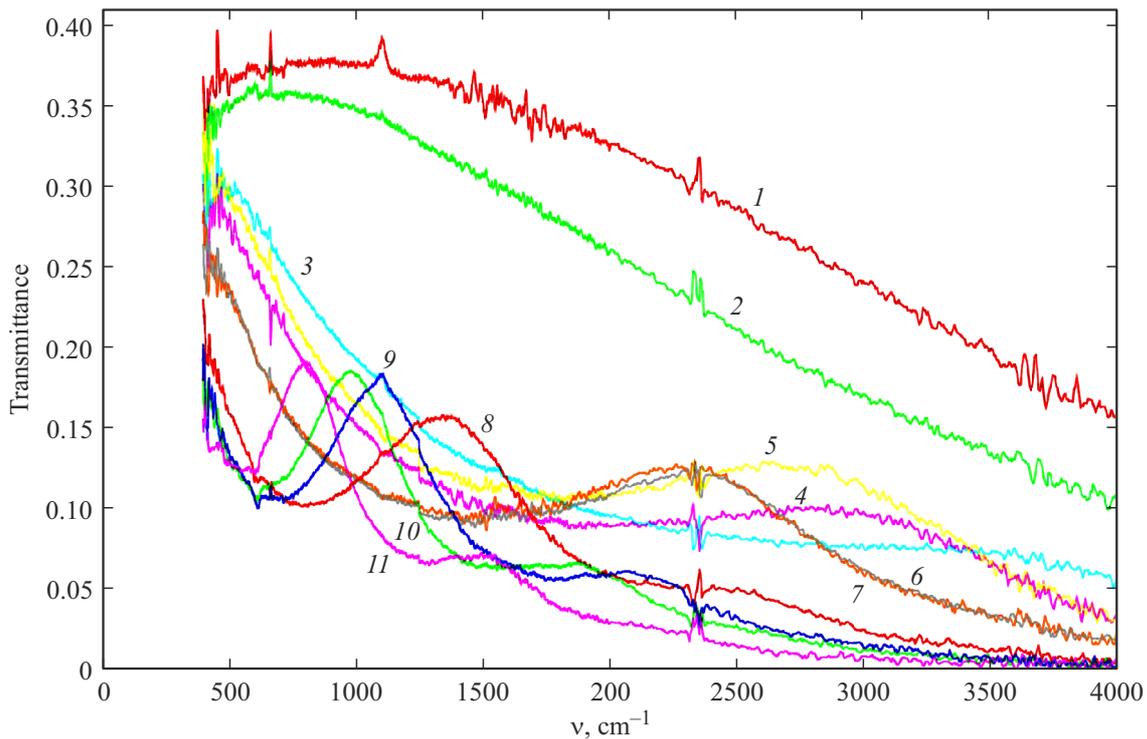


Рис. 1. Спектры пропускания висмутовых пленок толщиной 1 — 23, 2 — 46, 3 — 92, 4 — 115, 5 — 138, 6 — 194, 7 — 200, 8 — 300, 9 — 345, 10 — 400 и 11 — 600 nm на кремниевой подложке.

длиной свободного пробега носителей заряда. Поэтому мы отжиг не проводили. Таким образом, в измерениях были использованы образцы, полученные при вакуумном термическом распылении с вольфрамовой лодочки особо чистого (10^{-5}) висмута на подогретую до 110°C подложку.

В висмуте наблюдают плазменное поглощение электромагнитного излучения свободными носителями заряда [8], максимум которого соответствует обратной длине волны около 400 cm^{-1} . Однако должны отметить, что в пленках в отличие от массивных образцов велика роль поверхности. При концентрации носителей, составляющей около 10^{-4} от числа атомов, для пленки толщиной 200 nm внешним является каждый трехсотый атом. Еще в висмуте аномально велик тензoeffект. Поэтому мы можем ожидать лишь качественного согласия наших результатов с тем, что наблюдают в массивных образцах, а именно с ростом частоты такого же плавного монотонного увеличения показателя преломления и плавного монотонного уменьшения показателя поглощения висмута. Значения примерно должны соответствовать дальнему высокочастотному „хвосту“ плазменного поглощения.

Спектры пропускания образцов

В качестве подложки был взят кремний, очень хорошо пропускающий инфракрасное излучение [9]. Использо-

ваны полированные с обеих сторон плоскопараллельные пластины из монокристаллического беспримесного кремния (с остаточными примесями преимущественно фосфора) толщиной 0.4 mm и сопротивлением $4.5\ \Omega/\text{sq}$. На них напылены образцы висмутовых пленок толщиной от 23 до 600 nm. Образцы с совершенно незначительными искажениями зеркально отражают видимый свет. Рассеянием образцов можно пренебречь. Измерения инфракрасных спектров в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} ($2.5\text{--}25\ \mu\text{m}$) были выполнены с помощью спектрометра прямого действия Shimadzu IR460. Каждый раз было последовательно измерено два спектра без образца и с образцом, расположенным поперек излучению перед окном приемника. Для получения спектра результаты второго измерения поточечно делили на результаты первого. Измеренные спектры пропускания образцов представлены на рис. 1.

Не сложно заметить, что вид спектров определяют в основном свойства пленок, а не подложки. Отчетливо прослеживаются осцилляции пропускания, обусловленные интерференцией на толщине пленки. Частота осцилляций с хорошей точностью обратно пропорциональна толщине пленки, что говорит, с одной стороны, практически об отсутствии зависимости оптических показателей висмута от толщины пленки и, с другой стороны, о высокой повторяемости полученных результатов. Пропускание существенно уменьшается с ростом толщины пленки, соответственно висмут обладает достаточно большим поглощением. Видны и особенности

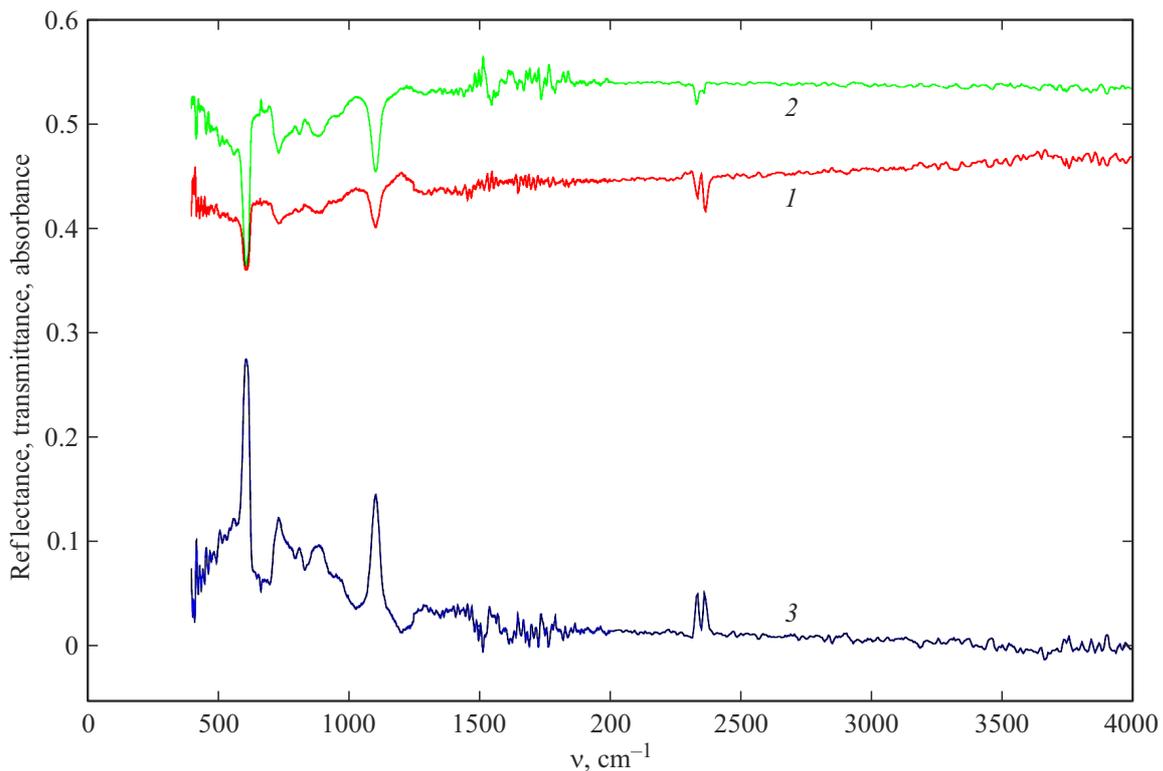


Рис. 2. Спектры отражения (1), пропускания (2) и поглощения (3) кремниевой подложки.

работы прибора, в частности характерный всплеск при 2350 cm^{-1} , обусловленный автоматической сменой оптики.

Максимумы пропускания (минимумы отражения) соответствуют тому, что отраженная от второй границы пленки волна приходит в противофазе с волной, отраженной от первой границы. Проанализировав положения максимумов и минимумов пропускания, можно сказать, что на верхних двух спектрах (с толщиной пленки 23 и 46 nm) виден только нулевой максимум пропускания и даже уже первый минимум пропускания не вписывается в диапазон работы спектрометра. На следующих трех спектрах (с толщиной пленки 92, 115 и 138 nm) возможно еще виден нулевой и уже видны первый максимум пропускания и первый минимум между ними. На следующих двух (194 и 200 nm) видны первый максимум и первый и второй минимум. Наконец, на оставшихся четырех спектрах (300, 345, 400 и 600 nm) различимы по крайней мере по три первых максимума пропускания.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее информативны для дальнейших исследований пленки толщиной около 200 nm, у которых уже отчетливо видны осцилляции пропускания, но еще не слишком велико поглощение. Однако сначала необходимо определить свойства подложки и их влияние на данные образцов.

Измерения свойств подложки

Были измерены спектры пропускания и отражения подложки (рис. 2), которая представляет собой полированный до зеркального отражения в видимом диапазоне диск из монокристаллического беспримесного кремния диаметром 100 и толщиной 0.40 mm. Для измерения спектров отражения была использована специальная входящая в комплектацию прибора вставка. Юстировку положения образца и заменяющего его зеркала с отражающим золотым покрытием осуществляли по максимуму сигнала с приемника. Для получения спектра отражения результаты измерения для отражения от образца поточечно делили на результаты измерения для отражения от зеркала. Должны отметить, что точность этих измерений (1–2%) существенно ниже, чем при измерении спектров пропускания.

Кремний обладает очень высокой прозрачностью. Видны две линии интенсивного поглощения при 600 и 1100 cm^{-1} . В диапазоне от 1500 до 4000 cm^{-1} поглощение не превышает 2%, а в диапазоне от 400 до 1500 cm^{-1} , за исключением отмеченных линий, колеблется от 2 до 10%. Всплеск при 2350 cm^{-1} обусловлен сменой оптики спектрометра. Пропускание T_s в диапазоне от 1500 до 4000 cm^{-1} меняется очень слабо — от 0.54 до 0.535. Отражение R_s при этом чуть более заметно растет от 0.45 до 0.465. Поглощение, как это

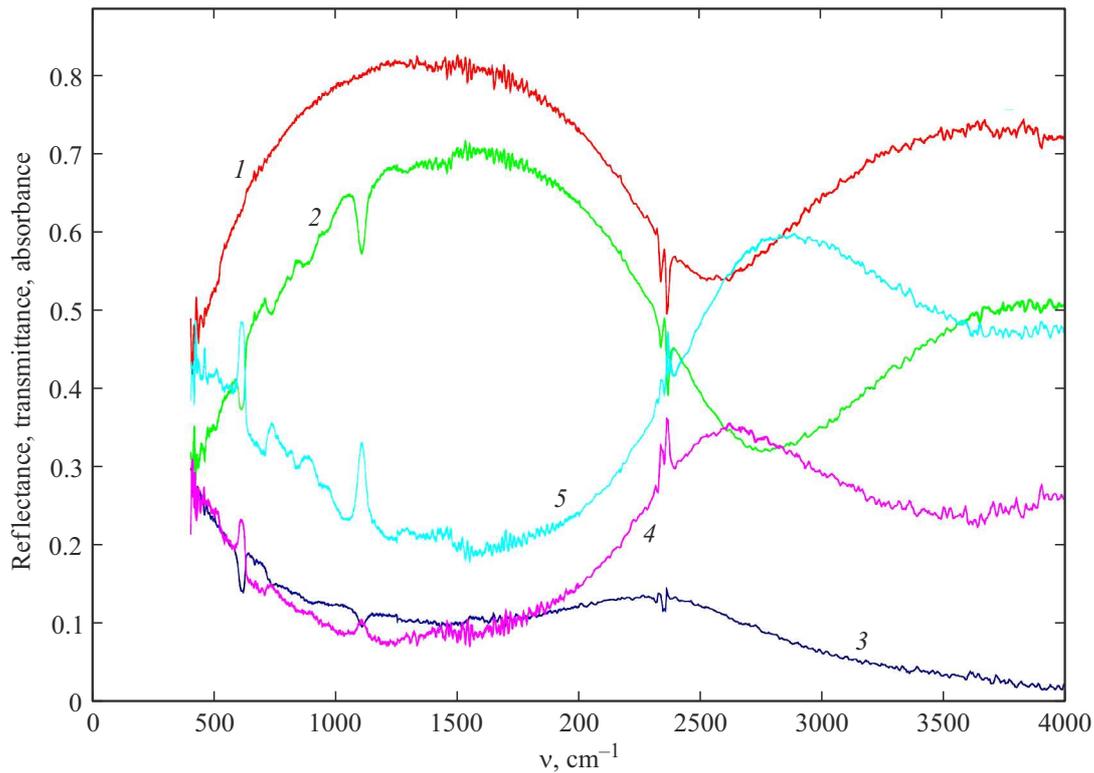


Рис. 3. Спектры отражения (1, 2), пропускания (3), и поглощения (4, 5) висмутовой пленки толщиной $0.2\mu\text{m}$ на кремниевой подложке, измеренные при падении света со стороны пленки (1, 3, 4) и подложки (2, 3, 5).

видно по наблюдаемым пикам, сказывается на пропускании примерно в 2 раза сильнее, чем на отражении.

Толщина кремниевого диска настолько велика, что разрешающей способности используемого ИК спектрометра недостаточно, чтобы заметить осцилляции отражения и пропускания на толщине. Поэтому при вычислении отражения от подложки будем суммировать не амплитуды, а мощности излучения, отраженного от первой и от второй границы, а фазу отраженной от второй границы волны считать случайной (равновероятной). Малое поглощение позволяет достаточно просто и точно оценить показатель преломления кремния n_s . Пусть падающая волна имеет интенсивность 1, отражение на границе воздух–кремний — r_s , интенсивность идущей от первой до второй границы волны — a , интенсивность идущей от второй до первой границы волны — b . Тогда

$$T_s = -(1 - r_s)a; \quad R_s = r_s + (1 - r_s)b;$$

$$a = 1 - r_s + r_s b; \quad b = r_s a.$$

Исключая a и b , получим

$$r_s = (1 - T_s)/(1 + T_s); \quad r_s = R_s(2 - R_s).$$

Так как [10]

$$r_s = (n_s - 1)^2/(n_s + 1)^2; \quad n_s = (1 + \sqrt{r_s})/(1 - \sqrt{r_s}),$$

то, полагаясь на более точные данные по пропусканию, что в диапазоне от 1500 до 4000 cm^{-1} (от 6.7 до $2.5\mu\text{m}$)

T_s меняется от 0.54 до 0.535 , получим, что при этом r_s растет с 0.299 до 0.303 , а n_s — с 3.41 до 3.45 . По разным данным показатель преломления кремния в этом диапазоне составляет от 3.42 до $3.44\mu\text{m}$ [9], что хорошо согласуется с нашими результатами. Показатель поглощения кремния во всем диапазоне не превышает 10^{-3} .

Расчет показателей преломления и поглощения висмута

Для висмутовой пленки толщиной 200 nm дополнительно были измерены спектры отражения при падении излучения на пластину со стороны висмута и со стороны кремния, а также рассчитаны спектры поглощения (рис. 3). Пропускание в соответствии с принципом Ферма в том и другом случае практически одинаково и поэтому представлено одной кривой.

На спектрах отражения, пропускания и поглощения пленки толщиной $d = 0.2\mu\text{m}$ отлично видны осцилляции, обусловленные интерференцией волн, отраженных от ее ближней и дальней границы. Отражение при падении излучения со стороны висмута больше, чем при падении со стороны кремния. Осцилляции позволяют оценить показатель преломления висмута. Осцилляции отражения от подложки не видны. Поэтому удобнее рассматривать падение со стороны висмута. Тогда отражение от подложки не дает дополнитель-

ный сдвиг фазы волны. Первому максимуму отражения ($v_1 = 1400 \text{ см}^{-1}$, $R_{1b} = 0.82$) соответствует пленка толщиной в четверть (δ) длины волны, второму ($v_3 = 3700 \text{ см}^{-1}$, $R_{3b} = 0.73$) — в три четверти, минимуму между ними ($v_2 = 2600 \text{ см}^{-1}$, $R_{2b} = 0.54$) — в половину. Показатель преломления висмута $n \approx \delta/(dv)$.

Соответственно находим, что $n_1 \approx 8.9$, $n_2 \approx 9.6$, $n_3 \approx 10.1$. Показатель преломления висмута в диапазоне работы спектрометра меняется слабо. В качественном согласии с тем, что наблюдают в массивных образцах висмута, с ростом частоты излучения значение показателя плавно монотонно возрастает [8]. Его среднее значение составляет $\langle n \rangle \approx 9.5$. При увеличении частоты излучения в три раза (с 1300 до 3900 см^{-1}) пропускание тоже уменьшается примерно втрое. Поэтому можно сказать, что и показатель поглощения меняется не сильно. Оценить его можно по затуханию осцилляций отражения. В пределе высоких частот осцилляции отсутствуют, а коэффициент отражения стремится к

$$\langle R_b \rangle = (\langle n \rangle - 1)^2 / (\langle n \rangle + 1)^2 \approx 0.655.$$

Сравнивая отклонения от среднего значения для пленок в четверть ($R_{1b} - \langle R_b \rangle = 0.165$) и три четверти длины волны ($R_{3b} - \langle R_b \rangle = 0.075$), видим, что, проходя лишнюю длину волны, излучение затухает в 2.2 раза. Поэтому показатель поглощения висмута

$$\langle k \rangle \approx \langle n \rangle \ln 2.2 / (2\pi) = 1.2.$$

Более точные значения показателя поглощения висмута находим, используя коэффициенты пропускания T и отражения R образца. Теперь удобнее рассматривать случай падения со стороны кремния. Будем полагать, что показатель преломления кремния $n_k = 3.42$ и при отражении и пропускании на границе воздух-кремний использовать коэффициенты отражения и пропускания

$$r_k = (n_k - 1)^2 / (n_k + 1)^2 = 0.300; \quad t_k = 1 - r_k = 0.700,$$

на границе кремний-висмут

$$r_u = ((n - n_k)^2 + \langle k \rangle^2) / ((n + n_k)^2 + \langle k \rangle^2); \quad t_u = 1 - r_u,$$

на границе висмут-воздух

$$r = ((n - 1)^2 + \langle k \rangle^2) / ((n + 1)^2 + \langle k \rangle^2); \quad t_u = 1 - r.$$

Тогда [10] для интенсивностей волн A и B , распространяющихся в кремнии соответственно в прямом и обратном направлении

$$B = (R - r_k) / t_k; \quad A = 1 + B - R.$$

Интенсивность волны C , распространяющейся в висмуте в прямом направлении

$$C = (A + r_u B - 2\sqrt{r_u A B}) / t_u.$$

И коэффициент пропускания образца

$$T = tC \exp(-4\pi k d v).$$

Из результатов измерений коэффициентов отражения и пропускания при $v_1 - v_3$: $R_{1k} = 0.700$, $T_1 = 0.102$, $R_{2k} = 0.353$, $T_2 = 0.112$, $R_{3k} = 0.502$, $T_3 = 0.033$. Соответственно находим, что показатель поглощения висмута при соответствующей обратной длине волны $k_1 = 1.25$, $k_2 = 1.07$, $k_3 = 1.7$. Из-за малости пропускания T_3 точность полученного значения k_3 мала (40%). k_2 ожидаемо меньше, чем k_1 [8]. Для еще более точных измерений показателей преломления и поглощения висмута необходимо учитывать сдвиг фазы волны, возникающий при прохождении границы двух сред. Благодаря его наличию отчетливо наблюдается, например, нулевой максимум пропускания на спектрах пленок с толщиной 23 и 46 nm.

Заключение

С наименьшей точностью $\sim 5\%$ известна измеренная нами с помощью лазерного эллисометра ЛЭФ-3М-1 толщина пленки. Примерно та же точность у найденных абсолютных значений показателей преломления и поглощения висмута (кроме k_3). Точнее (1–3%) их частное k/n .

Висмут обладает очень редкими оптическими свойствами. Уже в этих измерениях наблюдаем 60% поглощение в $0.2 \mu\text{m}$ пленке. Пленки из него легко воспроизводимы, их свойства предсказуемы. Учитывая высочайшую химическую инертность, очень малую теплоемкость, значительный тепловой коэффициент сопротивления ($4.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ [11]) висмута, пленки из него исключительно перспективны в качестве поглотителей излучения или чувствительных элементов болометрических приемников ИК, ТГц и СВЧ диапазонов. Применение интерференции в пленках дает возможность создания техники с уникальными оптическими характеристиками, крайне необходимой для освоения этих диапазонов электромагнитного спектра.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, М.М. Климантов. ФТТ. **51** (4), 800–802 (2009).
- [2] J.C.Y. Teo, L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B, **78**, 045426 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.045426
- [3] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ. **50** (7), 1312–1316, (2008).
- [4] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Reviews of Modern Physics. **82**, 3045–3067 (2010).

- [5] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, Д.Ю. Матвеев, А.А. Николаева, Д. Маркушев, Е.В. Константинов, Е.Е. Константинова. *ФТП*, **48** (5), 648–653 (2014).
- [6] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, Е.К. Иванова, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова, А.Н. Крушельницкий, М.В. Старицын. *ЖТФ*. **87** (7), 1071–1077 (2017).
- [7] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **52** (6), 1219–1222 (2010).
- [8] П. Гроссе. *Свободные электроны в твердых телах*. (Мир, Москва, 1982).
- [9] Тидекс Кремний [электронный ресурс].
URL: http://www.tydexoptics.com/ru/materials/for_transmission_optics/silicon/
- [10] Л.А. Вайнштейн. *Электромагнитные волны* (Радио и связь, Москва, 1988).
- [11] А.С. Сигов, А.А. Шиляев, М.А. Кик, Е.Ю. Шампаров и др. Патент на изобретение № 2616721 РФ. Широкополосный измерительный приемник излучения миллиметрового диапазона с независимой калибровкой. 2017.