

*В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров,
М. М. Климантов, Д. Ю. Матвеев, С. В. Слепнев,
Е. В. Усыннин, Е. Е. Христич, Е. В. Константинов*

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

[Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.
Аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала
высшей школы» (грант № 2.1.1/3847)]

Приведены результаты исследования влияния режимов получения на структуру пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме на подложки из слюды. Разработаны новые методы исследования структуры и дефектности пленок, основанные на предварительном химическом травлении поверхности пленок или декорировании дефектов с помощью естественного оксидирования с последующей атомно-силовой микроскопией. Полученные результаты использованы для оптимизации режимов изготовления пленок со структурой, близкой к монокристаллической.

Ключевые слова: висмут, тонкие пленки, атомно-силовая микроскопия, границы зерен, литография, избирательное травление, декорирование.

*V. Grabov, E. Demidov, V. Komarov, M. Klimantov, D. Matveev,
S. Slepnev, E. Usynin, E. Khristich, E. Konstantinov*

PECULIARITIES OF BISMUTH FILM STRUCTURE MADE BY THE METHOD OF THERMAL SPRAYING IN VACUUM

The results of studies of the impact of the modes of production on the structure of bismuth films produced by the method of thermal spraying on mica substrate

are presented. New methods of investigating structure and structure defects of films, based on prior chemical etching of the films' surfaces or the technique of decoration of the defects by means of natural oxidation with the following atomic-force microscopy are developed. The obtained results are used for optimization of conditions of producing films with the structure close to regular crystal.

Keyword: bismuth, thin films, atomic-force microscopy grain boundary, lithography, selective etching, decoration.

Изменение физических свойств тонких пленок по сравнению с массивными монокристаллами обусловлено влиянием ряда факторов. Одним из них является разнообразие структурных характеристик тонких пленок, получаемых методом конденсации молекулярных пучков в высоком вакууме [11; 12; 17; 19]. Малая толщина пленки по сравнению с длиной свободного пробега или длиной волны де Бройля носителей заряда приводит к проявлению классических или квантовых размерных эффектов в электронных свойствах пленок [11; 16, с. 613–645; 20]. Одной из причин изменения свойств тонких пленок может быть наличие поверхностных состояний, искривление зон вблизи поверхности [15]. Для электронных явлений переноса в тонких пленках существенными являются особенности взаимодействия носителей заряда с поверхностью [8, с. 114–119; 10], а также с границами кристаллитов пленки [4; 10, с. 131–143]. Для пленок узкозонных полупроводников и полуметаллов существенной оказывается механическая деформация, возникающая из-за различия температурного расширения материала пленки и подложки [5, с. 63–65]. В настоящее время актуальность исследования причин и закономерностей, изменения физических свойств вещества при переходе к пленочному состоянию возрастает, что связано с интересом к технологии и физике наноструктур.

Висмут является полуметаллом. По сравнению с типичными металлами концентрация носителей заряда в кристаллах висмута сравнительно мала, а их подвижности — высокие. В кристаллическом состоянии висмут обладает большой анизотропией физических свойств [7, с. 1040–1050].

Степень проявления эффектов, описанных выше, зависит от совершенства исследуемых тонкопленочных образцов. Трудность получения совершенных тонких пленок, в отличие от монокристаллов, связана с неравновесностью процессов, происходящих при конденсации из паровой фазы.

Представленная работа посвящена выращиванию совершенных нанослоев висмута.

Объектом исследования являются пленки висмута, полученные методом термического напыления. Были изготовлены пленки толщиной от 5 нм до 5 мкм. В качестве подложек использовалась слюда. На этих пленках проведено исследование кристаллической структуры в зависимости от технологических режимов их получения.

Приготовление пленок висмута производилось методом непрерывного термического испарения в вакууме около 3×10^{-3} Па. Испарение проводилось из открытого танталового испарителя прямого накала. Если иного не оговорено в тексте, то использовались следующие параметры режима получения тонких пленок. Скорость осаждения составляла примерно 5 нм/с. Отжиг пленок проводился при температуре 240 °С в течение 30 мин. Температура подложки и тем-

пература отжига стабилизированы. В качестве подложки использовалась слюда (мусковит).

Исследование структуры пленок проводилось на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме [14]. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 КГц, радиусом кривизны острия $r \leq 10$ нм и углом при его вершине $\varphi \leq 22^\circ$. Отдельные результаты получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Выявление границ кристаллитов для определения размеров блоков проводилось методом АСМ при декорировании границ с помощью естественного оксидирования [12].

Структура пленок висмута

Проведена серия исследований структуры пленок висмута методом АСМ при изменении температуры подложки, скорости конденсации и толщины пленки, температуры и продолжительности отжига. Полученные результаты использованы для определения режимов изготовления пленок, обладающих наиболее совершенной кристаллической структурой.

Структура поверхности пленок висмута. На поверхности пленок висмута на подложках из слюды, полученных при температуре подложек выше 50°C , можно выделить два типа структурных неоднородностей: трехмерные выпуклые образования в виде бугорков и треугольная текстура фигур роста пленки (рис. 1). На пленках висмута имеются бугорки различной высоты с различным диаметром основания. Характерные размеры бугорков зависят от режима получения пленки и от ее толщины и достигают высоты над поверхностью, примерно равной толщине пленки. Статистический анализ показал, что при различных размерах форма бугорков сохраняется. Для всех пленок, полученных при температуре подложки выше 80°C , угол при вершине бугорков составляет около 120° .

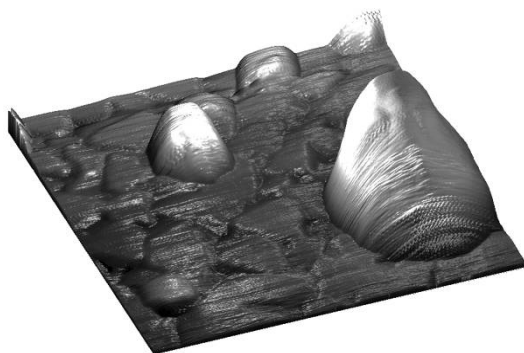


Рис. 1. Типичный микрорельеф поверхности пленки висмута на слюде, полученный АСМ. Размер скана $2 \times 2 \times 0,3$ мкм

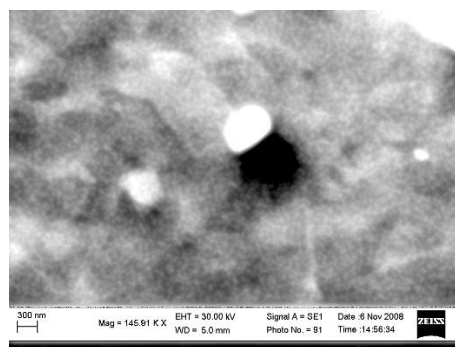


Рис. 2. Типичный микрорельеф поверхности пленки висмута на слюде, полученный СЭМ

Треугольная текстура представляет собой фигуры роста, отражающие кристаллическую структуру висмута [2, с. 1312]. Фигуры роста в большинстве случаев представляют собой плоские треугольники, выступающие на 2–20 нм заполняющие всю поверхность пленки (рис. 4).

Наличие бугорков и фигур роста на поверхности пленок висмута подтверждено исследованием поверхности на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рис. 2).

Несколько другую структуру имеет поверхность пленок висмута, полученных на слюде при температуре подложки, близкой к комнатной. На сканах пленки висмута толщиной 300 нм, полученной при температуре подложки 20 °С без отжига, отчетливо видны кристаллиты, имеющие конфигурацию зародышей различной формы и ориентации, с размерами 0,2-0,5 мкм (рис. 3). При этом образований, похожих на бугорки (рис. 1), не наблюдается.

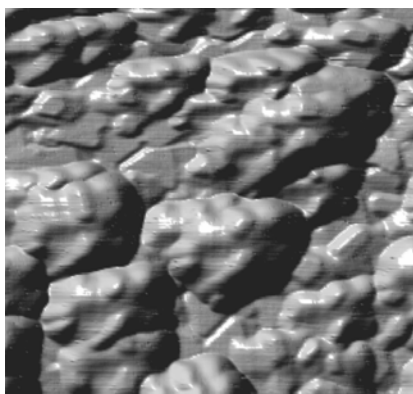


Рис. 3. Структура поверхности пленки Bi, полученной при температуре подложки 20 °С. Толщина пленки — 300 нм. Отжиг не проводился. Размер скана 2×2 мкм

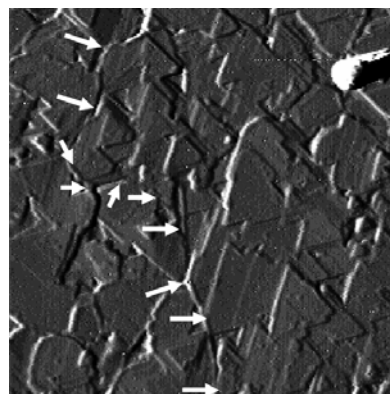


Рис. 4. Пленка Bi, толщина пленки — 300 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 120 °С. Отжиг проводился. Размер скана 4,5×4,5 мкм. Стрелками указаны обрывы фигур роста и граница кристаллитов

При повышении температуры подложки степень упорядоченности структуры пленок висмута возрастает. На рис. 4 приведено полученное с использованием АСМ изображение поверхности пленки висмута, изготовленной при температуре подложки 120 °С. Фигуры роста упорядоченно расположены на поверхности пленки. 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). На изображениях поверхности пленки, полученных методом АСМ (рис. 4), границы блоков в виде обрывов фигур роста проявляются нечетко. В связи с этим в работе предложены два способа обработки пленки, позволяющие четко выявить границы и определить размеры кристаллитов методом АСМ.

Способы выявления границ, определения размеров и взаимной ориентации кристаллитов пленок висмута

Травление

Одним из способов выделения межкристаллитных границ методом АСМ является предварительная химическая обработка поверхности пленки травителем, представляющим собой 5–10%-ный водный раствор смеси кислот: азотной — семь частей, и уксусной — шесть частей. Время травления составляло от

2 до 20 секунд. Травление выявляет рельеф, обусловленный различными дефектами структуры, в том числе — границами блоков, который становится четко видимым на изображениях АСМ (рис. 5). На приведенном рисунке четко просматриваются границы кристаллитов, что позволяет определить их характерный размер и конфигурацию.

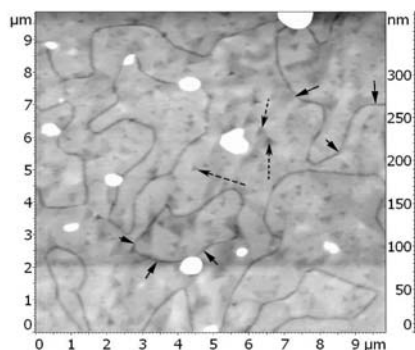


Рис. 5. Пленка Bi, толщина пленки — 300 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 120 °С. Пленка подвергалась травлению. Сплошными стрелками указана граница кристалла, пунктирными — ямки травления

При оптимальном подборе концентрации раствора и времени травления на пленке удастся получить дислокационные ямки травления (см. рис. 5), позволяющие определить взаимную ориентацию кристаллитов. Наиболее сложным этапом данного метода является подбор концентрации травителя и времени травления. Эти параметры зависят, в частности, от времени хранения пленок в атмосферных условиях, в течение которого поверхность пленки покрывается тонким слоем оксида висмута.

Декорирование

Другим способом выделения межкристаллитных границ методом АСМ является предварительное декорирование [1] границ кристаллитов с помощью естественного оксидирования [3, с. 800–802; 9]. Оксидирование проводилось в условиях комнатной атмосферы. На рис. 6 представлены изображения пленок висмута, полученные методом АСМ: на рис. 6, *a* — через несколько часов после изготовления и рис. 6, *б* — хранившейся в условиях комнатной атмосферы в течение 45 суток. На изображении пленки, хранившейся длительное время (рис. 6, *б*), четко просматриваются цепочки оксида висмута, образовавшиеся вдоль границ блоков. Исследование процесса образования оксида висмута на поверхности пленок различной толщины показало, что минимальное время, необходимое для формирования оксида, декорирующего границы кристаллитов на поверхности пленки, зависит от ее толщины. В диапазоне толщин от 100 нм до 1 мкм оно составляет примерно одни сутки на 8 нм толщины. При более длительном нахождении пленки Bi на воздухе поверхность покрывается оксидом более равномерно, что затрудняет выделение и наблюдение границ кристаллитов. Данный способ более прост в реализации по сравнению с травлением, но требует значительного времени выдержки пленки на воздухе для пленок большой толщины.

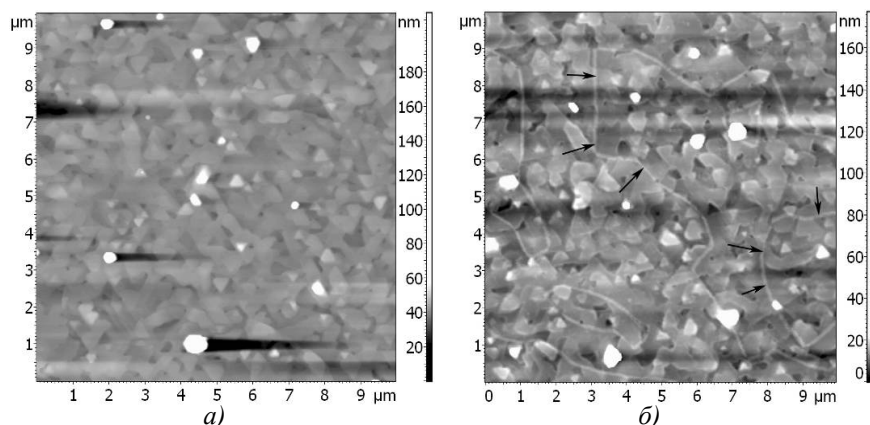


Рис. 6. Пленка Bi, толщина пленки 3—00 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 110 °С. Размер скана — 10×10 мкм. *а* — скан получен через несколько часов после получения пленки; *б* — скан получен через 45 суток после получения пленки; стрелками показаны границы кристаллитов, выделенные декорированием

Зависимость времени формирования оксидного декорирования границ блоков от толщины пленки висмута указывает на то, что данный процесс происходит по механизму электрохимической коррозии в условиях дифференциальной аэрации [13], заключающейся в зависимости концентрации кислорода от глубины дефекта и зависимости времени образования оксида на поверхности от диффузии ионов к поверхности пленки.

Кристаллографическая ориентация фигур роста и ямок травления

Кроме размера кристаллитов важным параметром структуры пленки является взаимная ориентация кристаллитов. Определение взаимной ориентации кристаллитов в пленках висмута методом АСМ может проводиться по взаимной ориентации фигур роста [2; 9] или, как было отмечено выше, по дислокационным ямкам травления. Для определения расположения кристаллографических осей относительно фигур роста и ямок травления, а также взаимной ориентации фигур роста и ямок травления было проведено АСМ-исследование поверхности пленки висмута, для которой подложкой выступал скол монокристалла висмута по плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Известно, что при таком напылении пленки происходит эпитаксиальное наращивание [17] и пленка повторяет структуру монокристалла. Ямки травления исследовались на монокристалле висмута, который выступал в качестве подложки пленки. По ступеням выхода плоскостей $\{111\}$ на плоскость (111) , перпендикулярную оси C_3 монокристалла висмута, была определена ориентация осей C_2 в монокристалле, после чего методом АСМ была определена ориентация фигур роста в пленке и ямок травления в монокристалле. В результате сопоставления этих экспериментальных данных была установлена взаимная ориентация фигур роста и ямок травления: ось C_3 ориентирована перпендикулярно плоскости треугольной фигуры роста, оси C_2 направлены параллельно сторонам фигур роста и ямок травления, оси C_1

направлены перпендикулярно C_3 и C_2 . При этом вершины треугольных фигур роста и ямок травления ориентированы противоположно (рис. 7).

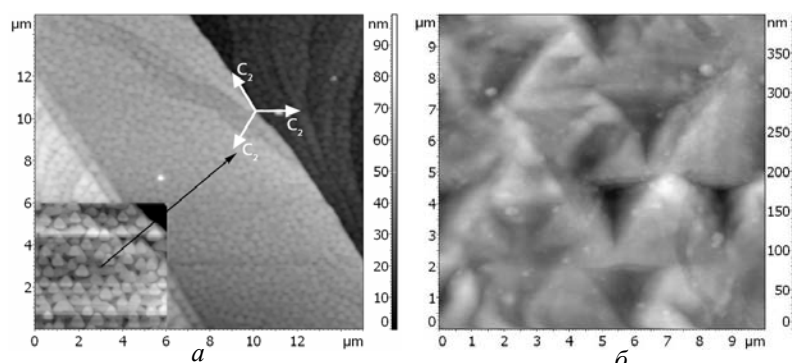


Рис. 7. АСМ — изображения поверхностей пленки и монокристалла висмута: a — пленка Вi, толщина пленки — 500 нм. Материал подложки: скол монокристалла висмута по плоскости [111]. Температура подложки 150 °С. На вставке — увеличенная в 1,5 раза часть скана пленки. Размер скана: 15×15 мкм; b — скол монокристалла висмута по плоскости [111], подвергшийся травлению. Травление проводилось в растворе, состоящем из одной части HNO_3 и четырех частей ледяной уксусной кислоты CH_3COOH . Пленка (a) и монокристалл (b) имеют одну кристаллографическую ориентацию относительно координат изображения

Количественное описание структуры пленок висмута

Как было указано ранее, в микрорельефе поверхности пленок висмута можно выделить два структурных элемента: фигуры роста и бугорки. В качестве среднего размера фигуры роста в плоскости подложки в работе представлено среднее значение высоты треугольника фигуры роста, рассчитанное по случайной выборке из сорока объектов. Относительное среднее отклонение составляло около 20%.

Одной из характеристик любой поверхности, отражающих ее качество, является среднеквадратичная шероховатость поверхности. В шероховатость поверхности исследованных пленок вносят вклад бугорки и фигуры роста. Для определения вклада фигур роста в шероховатость поверхности пленки выбирались участки, не содержащие бугорков.

Анализ вклада бугорков проводился на сканах, не меньших, чем 30×30 мкм. Рассчитывалась площадь в плоскости сечения X—Y у основания бугорка, поверхностная концентрация бугорков, как количество бугорков находящихся на единице площади скана, а также отношение суммы площадей бугорков, расположенных на скане, к площади скана. Среднее расстояние между границами бугорка l определялось по формуле

$$l = \frac{a^2}{2 \cdot \sum_{n=1}^N d_n},$$

где a — линейный размер скана; d_n — диаметр n -го бугорка, рассчитанный по величине площади основания бугорка, аппроксимируемой формой круга; N — количество бугорков на скане.

Для определения размеров блоков выделение границ кристаллитов проводилось методом декорирования с помощью естественного оксидирования [12].

Влияние режимов получения на структуру поверхности и объемную структуру пленок висмута

Структура тонких пленок существенно зависит от условий конденсации, характеризуемых такими основными параметрами, как плотность молекулярного пучка (или скорость конденсации), температура и физико-химические свойства подложки, давление остаточных газов, отжиг, толщина пленки и т. д. При изготовлении пленок висмута методом термического испарения в вакууме в зависимости от условий их структура может изменяться от мелкодисперсной до близкой к монокристаллической.

Влияние скорости конденсации

Скорость испарения, следовательно, и скорость конденсации пленки, в работе варьировалась путем изменения температуры испарителя. Влияние скорости конденсации на взаимную ориентацию фигур роста в исследуемом интервале скоростей не выявлено. Скорость конденсации также не оказывает существенного влияния на шероховатость поверхности. Но при увеличении скорости конденсации происходит уменьшение размеров фигур роста в плоскости подложки, уменьшение концентрации и площади основания бугорков и, как следствие, площади поверхности, занимаемой бугорками, уменьшение размеров кристаллитов (рис. 8). Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что скорость конденсации существенным образом влияет на линейные размеры структурных элементов пленок висмута в плоскости подложки.

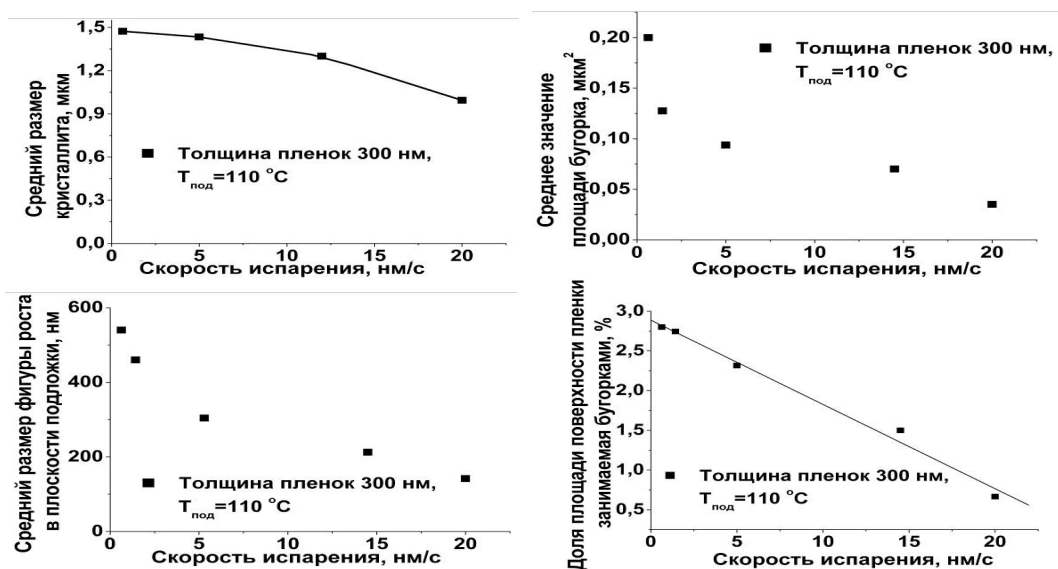


Рис. 8. Изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при изменении скорости испарения

Влияние температуры подложки

Л. С. Палатником с соавторами [17] было установлено, что в зависимости от температуры подложки образование кристаллических конденсатов Вi может идти двумя механизмами: пар—кристалл и пар—жидкость—кристалл.

Смена механизма кристаллизации происходит примерно при температуре $T = 2/3 T_{пл.}$ ($T_{пл.}$ — температура плавления массивного висмута). При температуре подложки $T > 2/3 T_{пл.}$ пленки конденсируются по схеме пар—жидкость—кристалл, в то время как при $T < 2/3 T_{пл.}$ идет прямой переход пар—кристалл. Образование жидкой фазы в начальный период конденсации при $T > 2/3 T_{пл.}$ было подтверждено наблюдением фазового состояния конденсата с помощью электронографии [18].

Изменение механизма конденсации при характерной температуре $2/3 T_{пл.}$ приводит к тому, что свойства тонких пленок Вi, полученных при $T > 2/3 T_{пл.}$ и $T < 2/3 T_{пл.}$, существенно различаются. Характерная температура перехода примерно равна $T = 2/3 T_{пл.}$ и слабо зависит от скорости конденсации, глубины вакуума, но несколько изменяется при изменении материала подложки. Для пленок Вi на изотропных подложках температура смены механизма кристаллизации составляет $97\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

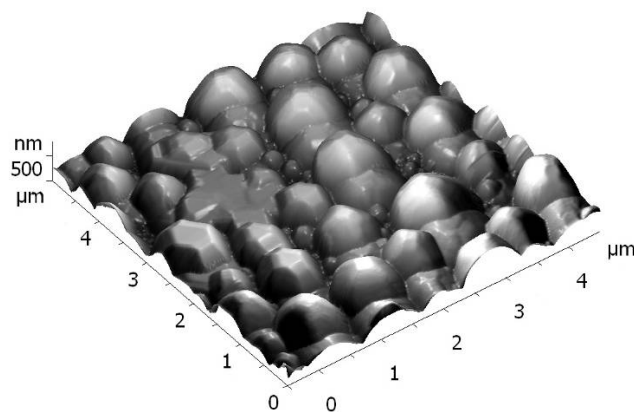


Рис. 9. Микрочастицы пленки висмута, полученные при температуре подложки $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Толщина пленки — 300 нм . Материал подложки: слюда. Пленка подвергалась отжигу

Изменение температуры подложки приводит не только к изменению количественных характеристик структуры пленок висмута, но и к качественному изменению структуры. При напылении пленки при температуре около 77 К пленка висмута может иметь аморфную структуру [17]. Как было отмечено выше, при температуре подложки, близкой к комнатной, пленка висмута имеет мелкокристаллическую структуру при отсутствии корреляции в кристаллографической ориентации отдельных кристаллитов. Увеличение температуры подложки при напылении до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к упорядоченной структуре пленки, в которой ориентация C_3 перпендикулярна подложке и ориентация бинарных и бисекторных кристаллографических осей согласована в соседних кристаллитах (оси C_1 , C_3 соседних кристаллитов антипараллельны). Такие пленки характеризуются большой концентрацией бугорков.

Дальнейшее увеличение температуры подложки приводит к уменьшению количества бугорков. При температуре подложки, большей $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, ось C_3 ориентирована перпендикулярно подложке, но ориентация осей кристаллитов в плоскости подложки становится произвольной. При приближении температуры подложки к $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит быстрое увеличение шероховатости пленки, вблизи $T_{\text{подл.}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ адгезия резко ухудшается, и пленка состоит из отдельных блоков шаровидной формы (рис. 9). Изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при изменении температуры подложки в диапазоне температур от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ отражено на графиках рис. 13.

Влияние толщины пленки

Рассмотрение влияния толщины на структуру пленок висмута следует начать с рассмотрения островковых пленок. Характерными особенностями формирования тонких пленок на начальной стадии конденсации являются следующие.

1. В начальный момент возникает большое число частиц-зародышей, причем появление их является практически одновременным, а в дальнейшем поверхностная плотность частиц меняется несущественно.

2. С увеличением размера частиц при образовании контактов между ними (или при достаточном сближении стенок частиц) происходит их слияние. Этот процесс рекристаллизации взаимодействующих частиц называется коалесценцией.

3. Коалесценция приводит к уменьшению поверхностной плотности частиц на подложке и, как правило, к увеличению зазоров между ними. Срастание кристаллических частиц в конденсате может происходить и без коалесценции, что характерно для материалов с высокой упругостью пара или при температуре подложки заметно ниже порога рекристаллизации ($T < 1/3 T_{\text{пл}}$). Рост пленок висмута при температуре подложки от комнатной и выше происходит с коалесценцией. Характерной особенностью кристаллизации висмута на слюде является совпадение кристаллографической ориентации зародышей пленки висмута и текстуры коалесценции висмута [17]. Для выяснения роли механизма коалесценции в формировании структуры пленки висмута на слюде проводилось компьютерное моделирование начальной стадии роста пленок висмута на слюде. Суть модели заключается в формировании случайным образом на подложке островков двух устойчивых и большого количества неустойчивых ориентаций; при соприкосновении двух зародышей с устойчивой и неустойчивой ориентацией происходит слияние зародышей и итоговый зародыш приобретает ориентацию устойчивого зародыша. Результаты моделирования и их сравнение с реальной структурой пленки висмута приведено на рис. 10. Из рисунка видна высокая степень подобия формы кристаллитов, полученных в модели, и реальной структуры пленок, что указывает на важную роль процесса коалесценции в формировании структуры пленок висмута на слюде [4].

Дальнейшее увеличение количества сконденсированного материала приводит к образованию единой сетки из срастающихся частиц и к образованию сплошной пленки.

Описанные выше этапы роста островковой пленки характерны для большинства пленок, включая пленки висмута на слюде [18].

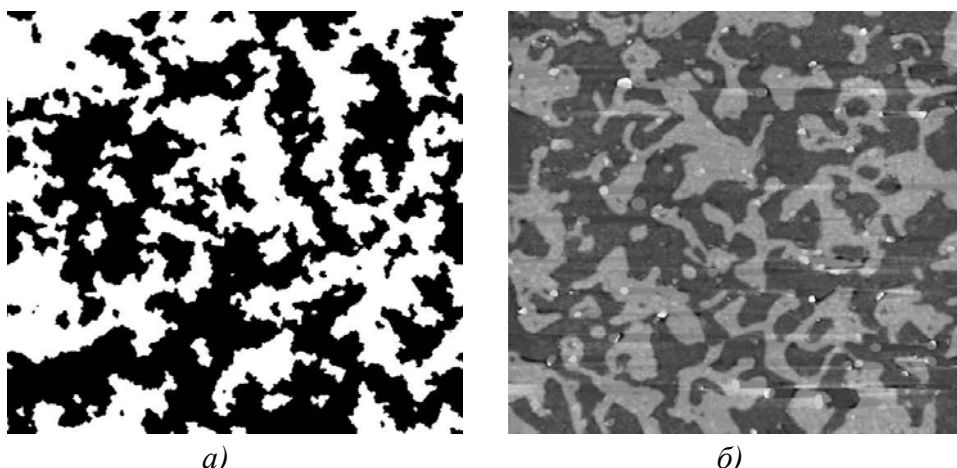


Рис. 10. Блочная структура пленок висмута: *a* — структура пленки, полученная с помощью компьютерной модели. Черным обозначены кристаллиты одной устойчивой ориентации белым — другой; *б* — реальная структура пленки Bi толщиной 300 нм. Кристаллиты одной ориентации подкрашены темным цветом другой ориентации — светлым

В результате изучения структуры пленок висмута на слюде при толщинах от 2 до 20 нм при температуре подложки 110 °С методом АСМ было установлено, что сплошная пленка формируется при толщине около 10 нм. Дальнейшее изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при увеличении ее толщины отражено на рис. 11.

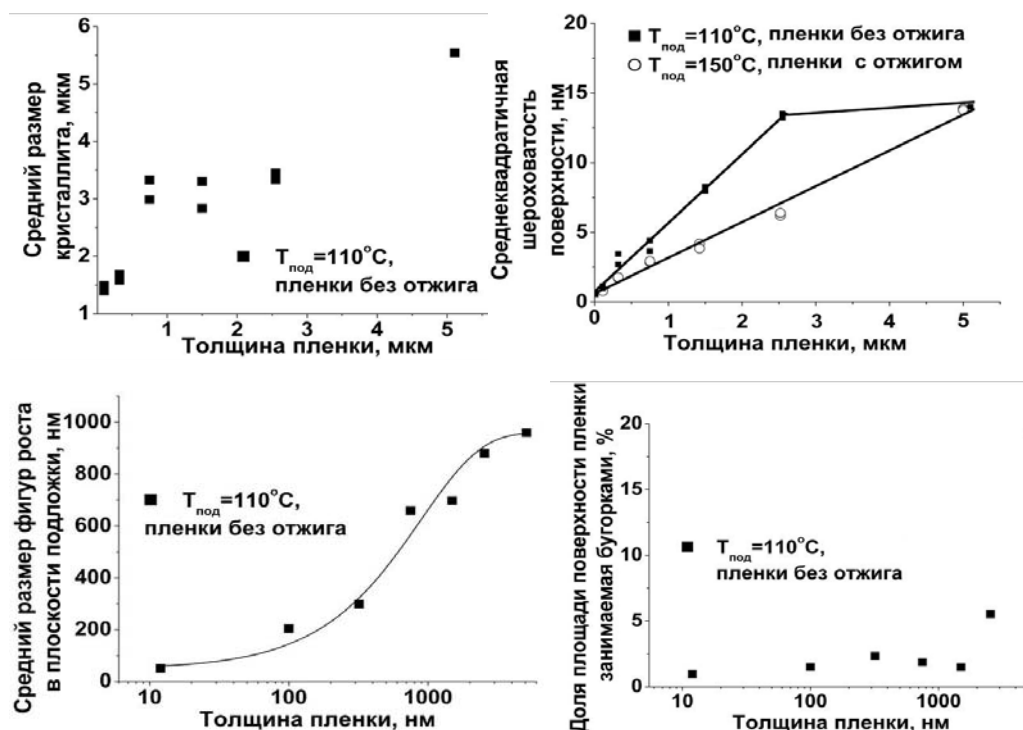


Рис. 11. Изменение количественных характеристик структуры пленки висмута при изменении толщины

На поверхности пленок висмута толщиной 2,5 мкм и выше, полученных при температуре подложки 110 °С, наблюдались новые образования, изображенные на рис. 12. Исходя из четко выраженной и различной огранки этих образований, можно сделать вывод, что это — микрорекристаллиты различной кристаллографической ориентации относительно плоскости подложки. С увеличением толщины данные образования занимают все большую долю поверхности пленки. У пленок, полученных при температуре подложки 150 °С, при толщинах до 5 мкм подобных объектов не наблюдается.

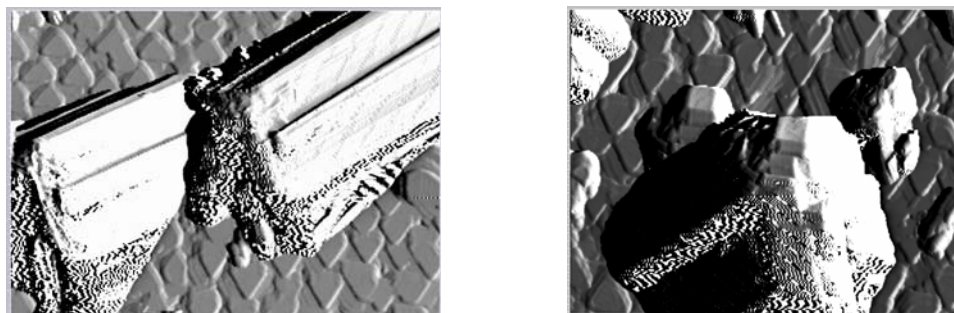


Рис. 12. Пленка висмута толщиной 5 мкм, полученная при температуре подложки 110 °С.
Размер сканов — 5×3,5 мкм

На рис. 11 приведены зависимости от толщины доли площади поверхности, занимаемой бугорками, для пленок, полученных при температуре подложки 110 °С. Для пленок толщиной 2,5 и 5 мкм приведено значение доли площади, занимаемой бугорками и объектами, представленными на рис. 12. Уменьшение доли площади, занимаемой бугорками в диапазоне толщин от 0,5 до 1,5 мкм, скорее всего связано с влиянием самоотжига пленки [6], дальнейшее ее увеличение происходит за счет появления микрорекристаллитов различной ориентации, изображенных на рис. 12.

Влияние отжига

Одним из способов улучшения структуры пленок является их отжиг. В данной работе отжиг пленок проводился в камере получения пленки в вакууме, спустя 20 минут после выдержки пленки при температуре получения. Влияние температуры отжига изучалось на пленках толщиной 100 нм, полученных при температуре подложки 110 °С.

Влияние отжига зависит от исходной структуры пленок и различно для различных параметров структуры. Температура отжига оказывает существенное влияние только на размеры кристаллитов (рис. 16), значительного влияния на шероховатость и долю площади поверхности пленки, занимаемой бугорками, не выявлено, при этом сам процесс отжига пленок, полученных при любой температуре подложки, приводит к небольшому уменьшению шероховатости поверхности и к уменьшению площади, занимаемой бугорками. Небольшое увеличение размеров фигур роста при отжиге характерно для пленок, полученных при низкой температуре подложки (рис. 13).

Увеличение размеров кристаллитов при отжиге наиболее значительно для пленок, полученных при температуре подложки вблизи 80 °С и 140 °С. Отжиг

практически не приводит к росту кристаллитов пленок, полученных при температуре подложки, большей 150 °С (рис. 13).

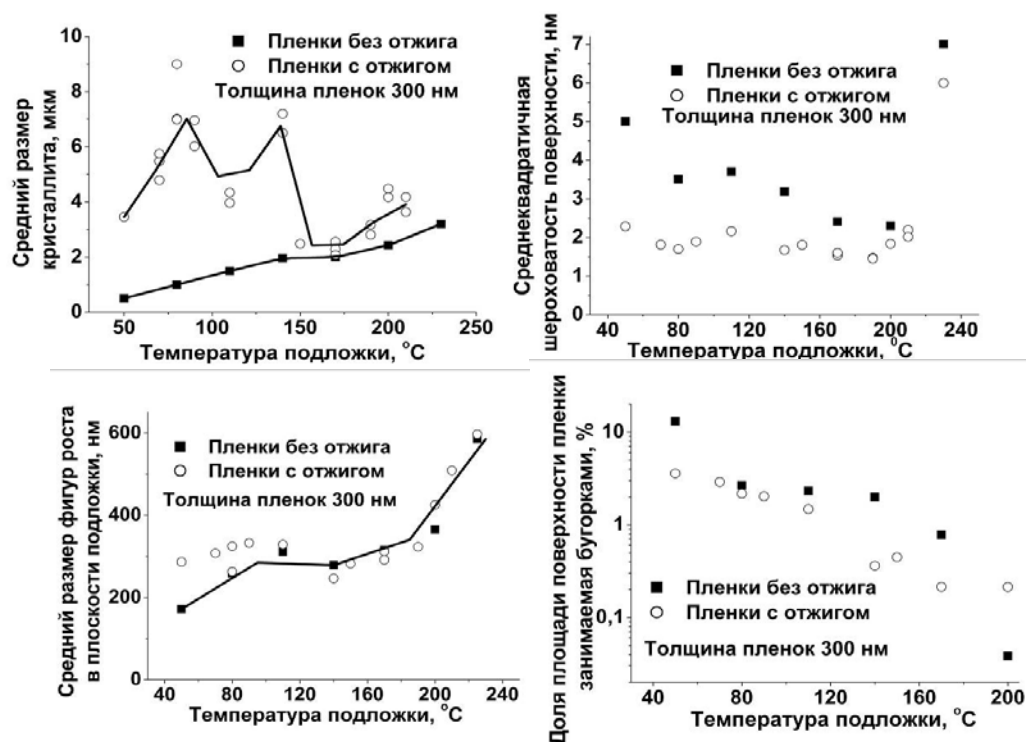


Рис. 13. Влияние температуры подложки и отжига на различные параметры структуры пленок висмута

Модификация поверхности кристаллов и пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии

Атомно-силовая микроскопия предоставляет широкие возможности для модификации поверхности твердых тел, что особенно актуально для разработки методов и технологий формирования наноструктур и изменения их свойств [20].

Для модификации рельефа поверхности пленок висмута, формирования на основе пленок квазиодномерных и квазинульмерных структур использована контактная атомно-силовая микроскопия с применением кантелеверов из материала, существенно более твердого, чем висмут. Сущность метода заключается в проведении контактной силовой микроскопии с достаточно большой силой прижима (гравировки), так что на образце в месте контакта формируются царапины с различной глубиной, вплоть до равной толщине пленки. На рис. 14 приведено изображение такого углубления в виде окружности с глубиной канавки 20 нм.

Вторым подходом может служить локальная электрохимическая модификация поверхности, частным случаем которой является АСМ — анодно-окислительная литография, которая заключается в формировании оксида на поверхности образца во влажной среде при приложении разности потенциалов

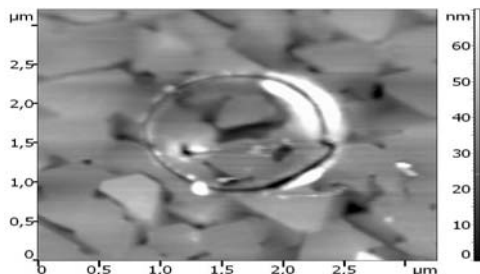


Рис. 14. АСМ литография — гравировка на пленке Вi

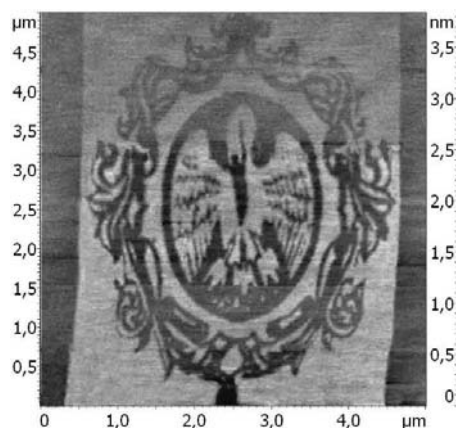


Рис. 15. АСМ — анодно-окислительная литография на монокристалле Вi. Герб РГПУ им. А. И. Герцена

между зондом и образцом. В качестве примера на рис. 15 приведено изображение герба РГПУ им. А. И. Герцена, сформированное оксидом висмута на поверхности монокристалла висмута методом АСМ — анодно-окислительной литографии. Литография проводилась на воздухе при влажности более 80% и подаче положительного потенциала на образец около 10 В. Управление процессом оксидирования осуществлялось изменением электрического напряжения в зависимости от уровня черноты изображаемой поверхности.

В ы в о д ы

Проведено комплексное и целенаправленное исследование влияния режимов получения на структуру пленок висмута, целью которого являлось выращивание пленок по структуре, близкой к монокристаллической. В процессе исследования обнаружены новые дефекты структуры пленок висмута — бугорки. Разработаны основанные на сочетании АСМ и предварительного травления или декорирования оксидированием способы выявления границ кристаллитов и определения размеров блоков для пленок субмикронных толщин, что раньше сделать не удавалось. Определено влияние технологических параметров получения пленок методом термического напыления (температуры подложки, скорости испарения, отжига и температуры отжига, толщины пленки) на структурные характеристики пленки (размер и ориентация кристаллитов, шероховатость поверхности, концентрации бугорков, размер фигур роста).

Определены технологические режимы, при которых размер кристаллитов в пленке более чем на порядок превышает толщину пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
2. Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута // ФТТ. Т. 50, 2008.
3. Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А., Климантов М. М. Атомно-силовая микроскопия декорированных оксидированием дефектов пленок висмута // ФТТ. Т. 51. 2009. С. 800–802.

4. *Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А., Усынин Е. В.* Моделирование процесса коалесценции пленок висмута на подложке из слюды // Термoeлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара (ноябрь 2008 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2009 (в печати).
5. *Грабов В. М., Иванов Г. А., Комаров В. А.* Термoeлектрические свойства монокристаллических пленок висмута // Материалы для термoeлектрических преобразователей: Тезисы докладов IV Межгосударственного семинара. СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1995.
6. *Иванов Г. А., Грабов В. М., Михайличенко Т. В.* Влияние дефектов на гальваномагнитные явления в пленках висмута // ФТТ. Т. 15. 1973. С. 573.
7. *Иванов Г. А., Грабов В. М.* Физические свойства кристаллов типа висмута // ФТП. Т. 29. 1995.
8. *Комаров В. А., Демидов Е. В., Климантов М. М., Пылина С. Н., Логунцова М. М.* Явления переноса и структура поверхности пленок висмута // Термoeлектрики и их применения: Доклады X Межгосударственного семинара (ноябрь 2006 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2006.
9. *Комаров В. А., Демидов Е. В., Климантов М. М.* Исследование структуры и дефектов пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии // Термoeлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара (ноябрь 2008 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2009 (в печати).
10. *Комаров В. А., Климантов М. М., Логунцова М. М., Пылина С. Н., Демидов Е. В.* Кинетические явления и структура пленок висмута // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Физика. СПб., 2006. № 6 (15).
11. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979. 263 с.
12. *Косевич В. М., Палатник Л. С., Шевченко С. И., Антонова В. А.* О форме частиц металлических конденсатов на начальных стадиях роста // ФТТ. Т. 11. 1964. С. 3240.
13. *Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р.* Мир химии. Электрохимия. Техносфера. М., 2008. 360 с.
14. *Миронов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород, 2004. 114 с.
15. *Офицеров А. В., Эдельман В. С.* Исследование спектра поверхностных состояний в висмуте методом сканирующей туннельной спектроскопии // ЖЭТФ. Т. 120. 2001. С. 731.
16. *Палатник Л. С., Ильинский А. И.* Механические свойства металлических пленок // УФН. Т. 95. Вып. 4. 1968.
17. *Палатник Л. С., Папиров И. И.* Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971. 480 с.
18. *Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
19. *Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я.* Поры в пленках. М.: Энергоиздат, 1982. 215 с.
20. *Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2007. 375 с.

REFERENCES

1. *Amelinks S.* Metody pryamogo nablyudeniya dislokatsii. M.: Mir, 1968. 440 с.
2. *Grabov V. M., Demidov E. V., Komarov V. A.* Atomno-silovaya mikroskopiya plenok vismuta // FTT. T. 50. 2008.
3. *Grabov V. M., Demidov E. V., Komarov V. A., Klimantov M. M.* Atomno-silovaya mikroskopiya dekorirovannykh oksidirovaniem defektov plenok vismuta // FTT. T. 51. 2009.
4. *Grabov V. M., Demidov E. V., Komarov V. A., Usynin E. V.* Modelirovanie protsessa koalestsentsii plenok vismuta na podlozhke iz slyudy // Termoelektriki i ih primeneniya: Doklady XI Mezhgosudarstvennogo seminar (noyabr' 2008 g). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2009 (v pechati).
5. *Grabov V. M., Ivanov G. A., Komarov V. A.* Materialy dlya termoelektricheskikh preobrazovatelei: Tezisy dokladov IV Mezhgosudarstvennogo seminar. SPb.: FTI im. A. F. Ioffe, 1995.
6. *Ivanov G. A., Grabov V. M., Mihailichenko T. V.* FTT. T. 15. 1973.

ФИЗИКА

7. *Ivanov G. A., Grabov V. M.* Fizicheskie svoistva kristallov tipa vismuta // FTP. T. 29. 1995.
8. *Komarov V. A., Demidov E. V., Klimantov M. M., Pylina S. N., Loguntsova M. M.* Yavleniya perenosa i struktura poverhnosti plenok vismuta // Termoelektriki i ih primeneniya: Doklady X Mezhgosudarstvennogo seminar (noyabr' 2006 g). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2006.
9. *Komarov V. A., Demidov E. V., Klimantov M. M.* Issledovanie struktury i defektov plenok vismuta metodom atomno-silovoi mikroskopii // Termoelektriki i ih primeneniya: Doklady XI Mezhgosudarstvennogo seminar (noyabr' 2008 g). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2009 (v pechati).
10. *Komarov V. A., Klimantov M. M., Loguntsova M. M., Pylina S. N., Demidov E. V.* Kineticheskie yavleniya i struktura plenok vismuta // Izvestiya RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyi zhurnal: Fizika. SPb., 2006. № 6 (15).
11. *Komnik Yu. F.* Fizika metallicheskih plenok. M.: Atomizdat, 1979. 263 c.
12. *Kosevich V. M., Palatnik L. S., Shevchenko S. I., Antonova V. A.* // FTT. T. 11. 1964. S. 3240.
13. *Miomandr F., Sadki S., Odeber P., Mealle-Reno R.* Mir himii. Elektrohimiya. Tehnosfera. M., 2008. 360 s.
14. *Mironov V. L.* Osnovy skaniruyushei zondovoi mikroskopii. N. Novgorod, 2004. 114 c.
15. *Ofitserov A. V., Edel'man V. S.* // ZhTF. T. 120. 2001. C. 731.
16. *Palatnik L. S., Il'inskii A. I.* Mehanicheskie svoistva metallicheskih plenok, UFN. T. 95. Vyp. 4. 1968. C. 613–645.
17. *Palatnik L. S., Papirova I. I.* Epitaksial'nye plenki. M.: Nauka, 1971. 480 c.
18. *Palatnik L. S., Fuks M. Ya., Kosevich V. M.* Mehanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannyh plenok. M.: Nauka, 1972. 320 c.
19. *Palatnik L. S., Cheremskoi P. G., Fuks M. Ya.* Pory v plenkah. M.: Energoizdat, 1982. 215 c.
20. *Pul'ml. Ch., Ouens F.* Nanotehnologii. M.: Tehnosfera, 2007. 375 s.