

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ
ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ
И ПЛЕНОК ВИСМУТА**

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

*(Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия)*

- Развитие методов сканирующей зондовой микроскопии существенно расширило возможности исследования структуры поверхности кристаллов, пленок, мезоструктур и наноструктур, модификации структуры поверхностей. В работе использован сканирующий зондовый микроскоп Solver Российской фирмы НТ-МДТ для исследования структуры поверхности монокристаллов и пленок висмута и сплавов висмут-сурьма. Разработаны новые методы исследования структуры поверхности, сочетающие предварительную химическую или электрохимическую обработку с последующей атомно-силовой микроскопией. Наиболее простым и эффективным признан метод декорирования дефектов и границ зерен путем естественного окисливания в результате выдержки поверхности на воздухе в течение определенного времени. Получение детальной информации о структуре пленок с применением разработанных методов обеспечило возможность корректировки режимов изготовления пленок методом термического напыления в вакууме и получения пленок со структурой, близкой к монокристаллической. Разработан также новый метод электрохимической модификации поверхности в процессе зондового сканирования кристаллов и пленок, что представляет интерес для модификации наноструктур.

1. Введение

Развитие методов сканирующей зондовой микроскопии существенно расширило возможности исследования структуры поверхности кристаллов, пленок, мезоструктур и наноструктур, модификации структуры поверхности [1, 2]. Разработаны и апробированы различные способы исследования структуры, дефектов, модификации поверхности пленок и монокристаллов висмута с применением сканирующего зондового микроскопа Solver Российской фирмы НТ-МДТ. Полученные результаты обеспечивают возможность оптимизации режимов получения пленок методом термического напыления в вакууме со структурой, близкой к монокристаллической.

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

2. Эксперимент

Приготовление монокристаллов висмута производилось методом зонной перекристаллизации [3]. Для пленок и монокристаллов использовался висмут чистотой не хуже 99.999 %. Пленки висмута получали методом непрерывного термического испарения в вакууме около 3×10^{-3} Па. Скорость осаждения составляла примерно 5 нм/с. Отжиг пленок производили при температуре 240°C в течение 30 мин. В качестве подложки для пленок использовали слюду. Полученные пленки выдерживали в условиях комнатной атмосферы до 80 суток. Исследование структуры пленок проводили на воздухе с использованием атомно-силового микроскопа Solver компании НТ-МДТ в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Исследование дефектов, выходящих на поверхность монокристаллов висмута

Методом туннельной микроскопии в работе получено изображение кристаллической структуры поверхности скола (111) монокристалла висмута (рис. 1а). Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в работе получены изображения двойниковой прослойки (рис. 1б) и винтовой дислокации (рис. 1в). Полученные результаты указывают на возможность использования зондовой микроскопии для определения плотности дефектов монокристаллов висмута.

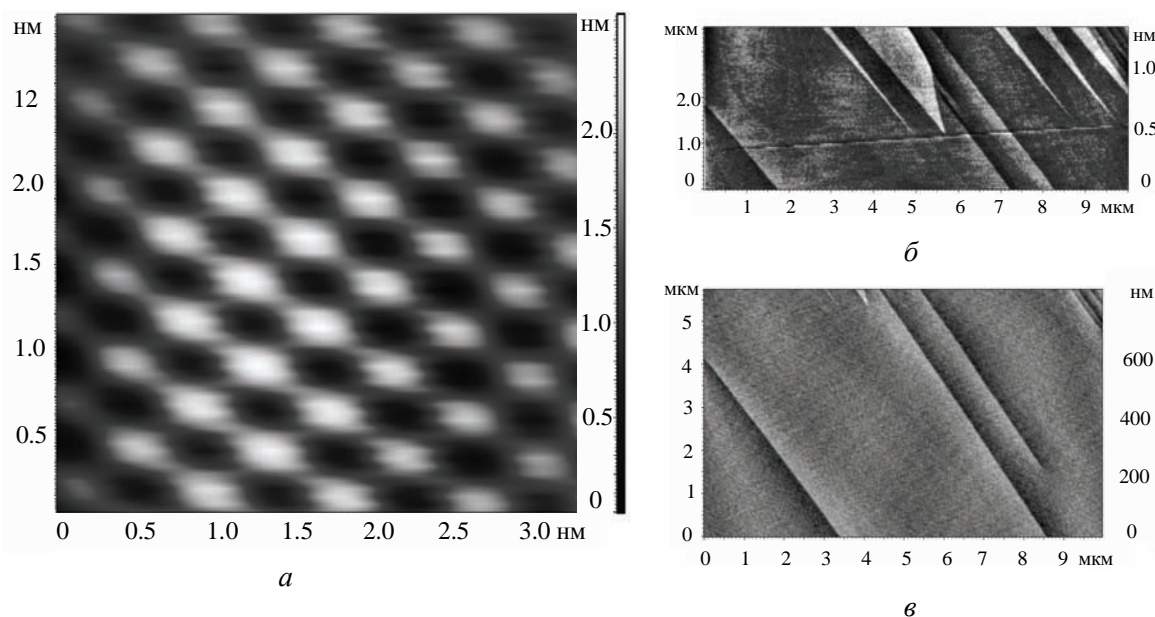


Рис. 1. Структура поверхности кристалла висмута, полученная методами зондовой микроскопии.

3.2. Исследование структуры и дефектов пленок висмута

Кристаллографическая ориентация и дефектность структуры оказывает существенное влияние на свойства пленок висмута. Одними из важных параметров структуры пленки является кристаллографическая ориентация и размеры кристаллитов. При изготовлении пленок висмута методом термического напыления в вакууме на подложки из слюды они, как правило, имеют следующую структуру: пленка состоит из кристаллитов, у которых ось C_3 перпендикулярна подложке. Для определения ориентации осей C_2 кристаллитов пленок висмута в плоскости подложки и определения размеров кристаллитов разработаны способы, результаты применения которых приведены ниже.

3.2.1. Определение ориентации кристаллитов пленок висмута

Картина поверхности пленки висмута, полученная методом АСМ непосредственно после изготовления пленки на слюде при температуре подложки выше 50°C , представляет собой совокупность фигур роста треугольной формы, покрывающих всю поверхность пленки, и отдельно расположенных бугорков [4]. Фигуры роста отражают кристаллографическую ориентацию участка пленки, где они расположены [4]. Таким образом, их можно использовать для определения ориентации кристаллита аналогично тому, как используют дислокационные ямки травления [5].

Для выяснения расположения осей относительно фигуры роста было проведено исследование пленки висмута, для которой в качестве подложки использован скол монокристалла *Vi*. Известно, что при таком напылении пленки происходит эпитаксиальное наращивание [6].

Из рис. 2 видно, что кристаллографическая ориентация пленки одинакова по всей площади. Кроме того, на поверхности видна ступень выхода одной из плоскостей {111}. По ступеням выхода плоскостей {111} на плоскость (111), перпендикулярную оси C_3 монокристалла висмута определена ориентация осей C_2 в монокристалле, после чего методом АСМ 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 (рис. 2).

Для четкого выделения границ кристаллитов нами предложено 2 способа обработки поверхности, позволяющие с помощью АСМ четко выделить границу кристаллита и определить его размер.

3.2.2. Выделения границ кристаллитов. Травление

Первым способом выделения межкристаллитных границ методом АСМ является предварительная химическая обработка поверхности пленки травителем, представляющим собой 5÷10% водный раствор смеси кислот: азотной – 7 частей и уксусной – 6 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. 3). При оптимальном подборе концентрации раствора и времени травления на пленке удается получить дислокационные ямки травления, позволяющие определить взаимную ориентацию кристаллитов. В работе [7]

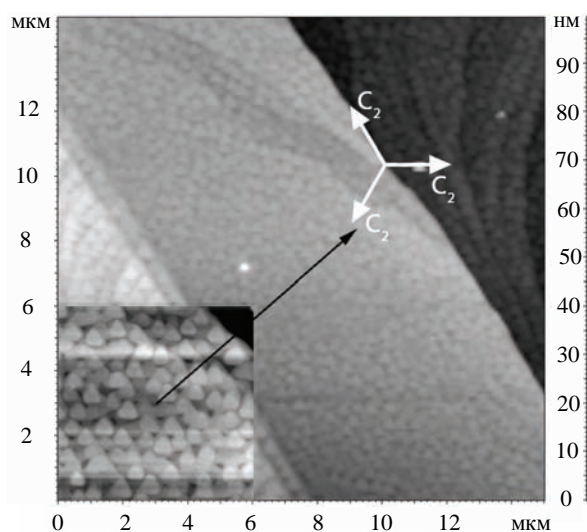


Рис. 2. Пленка *Vi*. Толщина пленки 500 нм. Материал подложки: скол монокристалла висмута по плоскости (111). Температура подложки 150 °С. На вставке – увеличенная в 1.5 раза часть скана пленки. Размер скана: 15×15 мкм.

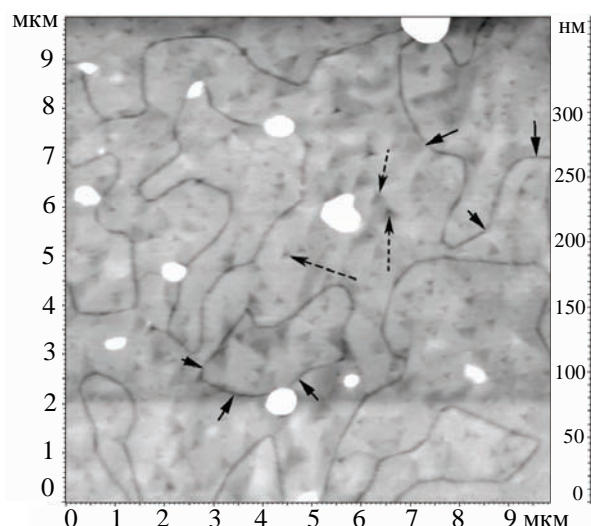


Рис. 3. Пленка *Vi*. Толщина пленки 300 нм. Материал подложки: слюда. Температура подложки 120 °С. Размер скана: 10×10 мкм. Пленка подвергалась травлению. Сплошными стрелками показаны протравленные границы кристаллитов, пунктирными – ямки травления.

установлено, что при одной и той же кристаллографической ориентации пленки ямки травления и фигуры роста располагаются вершинами треугольника в противоположные стороны. 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.

3.2.3. Выделение границ кристаллитов. Декорирование

Другим способом выделения межкристаллитных границ методом АСМ является предварительное декорирование [5] границ кристаллитов с помощью естественного оксидирования [8]. Оксидирование проводилось в условиях комнатной атмосферы. На рис. 4 представлены изображения пленок висмута, полученные методом АСМ: (а) через несколько часов после изготовления и (б) хранившейся в условиях комнатной атмосферы в течение 45 суток. На изображении пленки, хранившейся длительное время (рис. 4), четко

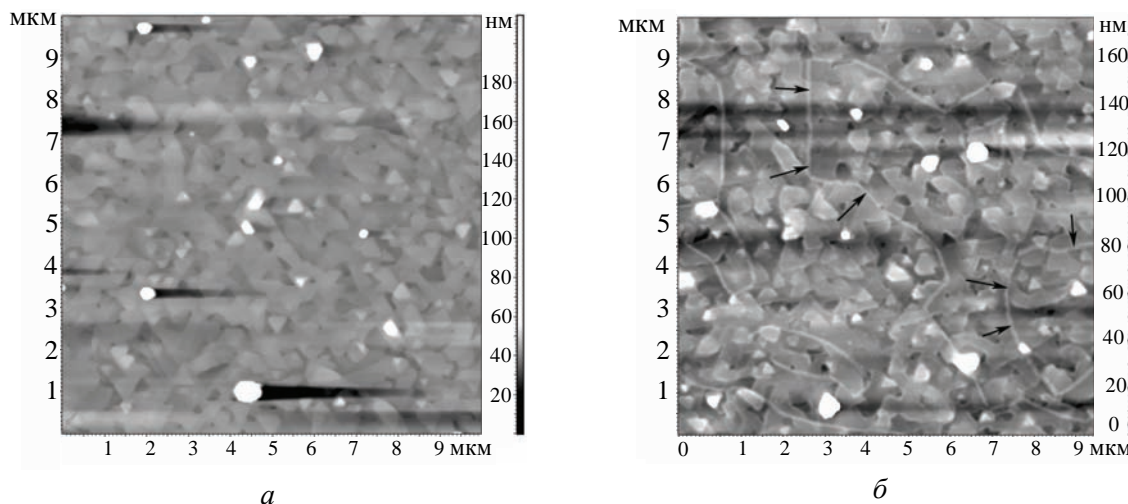


Рис. 4. Пленка Bi . Толщина пленки 300 нм. Материал подложки: слюда.
Температура подложки 110 °С. Размер скана: 10×10 мкм.
а – скан получен через несколько часов после изготовления пленки;
б – скан получен через 45 суток после изготовления пленки, стрелками
показаны границы кристаллитов, выделенные декорированием.

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 1 сутки на 8 нм толщины. При более длительной выдержке 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.

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 [9], заключающейся в зависимости концентрации кислорода от глубины дефекта и зависимости времени образования оксида на поверхности от диффузии ионов к поверхности пленки.

3.2.4. Получение пленок с наиболее совершенной структурой

Декорирование с помощью естественного оксидирования и выявление границ кристаллитов пленок висмута методом АСМ, определение размеров кристаллитов обеспечило возможность корректировки режимов изготовления пленок висмута методом термического напыления в вакууме и получение пленок со структурой, близкой к монокристаллической (размеры кристаллитов более чем на порядок превышают толщину пленки, и пленка состоит из 2-х типов кристаллитов, отличающихся противоположной кристаллографической ориентацией). Оптимальными являются температура подложки 140°C и необходимость отжига пленки. Высокое совершенство структуры такой пленки подтверждено сравнением температурной зависимости удельного сопротивления пленок, полученных при оптимальных условиях, и монокристаллической пленки такой же толщины (рис. 5). Монокристаллическая пленка получена методом зонной перекристаллизации под покрытием [10].

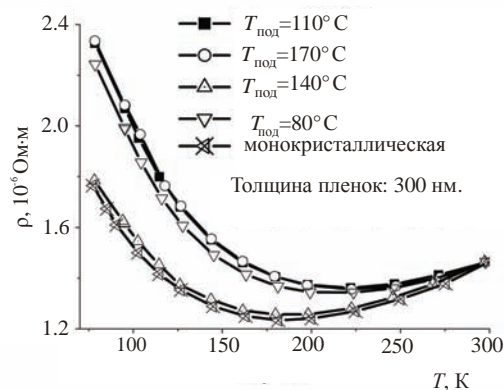


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления пленок висмута от температуры.

3.3. 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 [2].

В представленной работе 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 углубления (царапины) с различной глубиной, вплоть до равной толщине пленки. На рис. 6 приведено изображение такого углубления в виде окружности с глубиной канавки 20 нм.

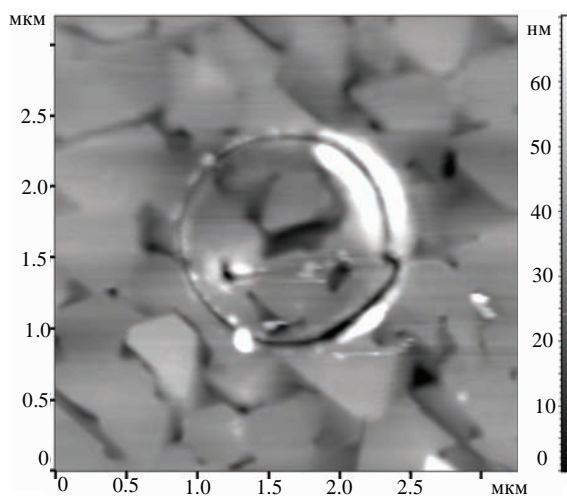


Рис. 6. АСМ литография – гравировка на пленке Bi.

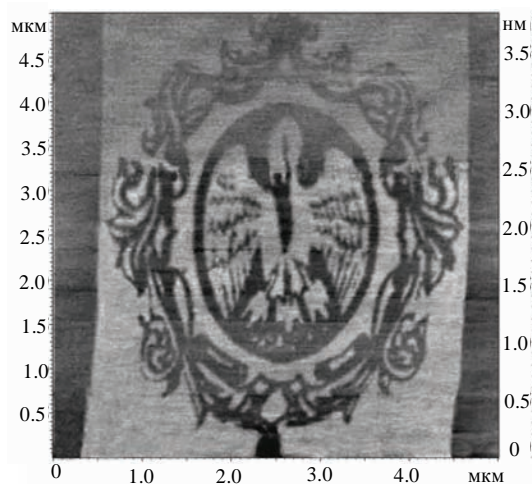


Рис. 7. АСМ – анодно-окислительная литография на монокристалле Bi. Герб РГПУ им. А.И. Герцена.

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 путем приложения разности потенциалов между зондом и образцом. В качестве примера на рис. 7 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.

4. Заключение

Методами сканирующей зондовой микроскопии получены изображения поверхности и дефектов структуры монокристаллов висмута, разработаны методы управляемой модификации поверхности кристаллов и пленок висмута.

Разработан неразрушающий способ выявления границ кристаллитов, определения размеров блоков и их взаимной кристаллографической ориентации в пленках висмута на подложках из слюды, основанный на декорировании дефектов структуры оксидированием в сочетании со сканированием поверхности пленки методом атомно-силовой микроскопии.

Полученные результаты могут быть использованы для исследования структуры кристаллов и пленок других материалов.

Определены параметры изготовления пленок висмута методом вакуумного осаждения на подложки из слюды, при которых получаются пленки с наиболее совершенной структурой.

Полученные результаты обеспечивают возможность оптимизации режимов изготовления пленок и монокристаллов висмута с целью повышения совершенства их структуры, количественного учета дефектности структуры пленок и монокристаллов при изучении влияния дефектов структуры на явления переноса и другие физические свойства.

Литература

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 493 с.
3. Иванов Г.А., Грабов В.М. Физические свойства кристаллов типа висмута // ФТП. – 1995– Т. 29. – С. 1040-1050.
4. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. – 2008. – Т.50. – С.1312.
5. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. – М.: Мир, 1968. – 440 с.
6. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
7. Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. Исследование структуры и дефектов пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии // Термоэлектрики и их применения: Доклады XI межгосударственного семинара (ноябрь 2008 г). – Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2009 (в печати).
8. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М. Атомно-силовая микроскопия декорированных оксидированием дефектов пленок висмута // ФТТ. – 2009 – Т. 51. – С. 800-802.
9. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Мир химии. Электрохимия. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
10. Комаров В.А. Механизмы рассеяния носителей заряда в пленках висмута // Термоэлектрики и их применения: доклады VIII межгосударственного семинара. – Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. – 2002. – С. 237-242.

Поступила в редакцию 10.02.09.