

## АТОМНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ ПОВЕРХНІ КРИСТАЛІВ І ПЛІВОК ВІСМУТУ

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

(Російський державний педагогічний університет ім. А.І. Герцена, Санкт-Петербург, Росія)

- Розвиток методів скануючої зондової мікроскопії суттєво розширив можливості дослідження структури поверхні кристалів, плівок, мезоструктур і наноструктур, модифікації структури поверхонь. В роботі використаний скануючий зондовий мікроскоп Solver Російської фірми НТ-МДТ для дослідження структури поверхонь монокристалів і плівок вісмуту та сплавів вісмут-сурма. Розроблені нові методи дослідження структури поверхонь, що поєднують попередню хімічну чи електрохімічну обробку із подальшою атомно-силовою мікроскопією. Найбільш простим і ефективним визнаний метод декоруння дефектів та границь зерен шляхом природного оксидування в результаті витримки поверхні на повітрі протягом певного часу. Отримання детальної інформації про структуру плівок із використанням розроблених методів забезпечило можливість коректування режимів виготовлення плівок методом термічного напилення у вакуумі та отримання плівок зі структурою, близькою до монокристалічної. Розроблений також новий метод електрохімічної модифікації поверхні в процесі зондового сканування кристалів та плівок, що являє інтерес для модифікації наноструктур.

### 1. Вступ

Розвиток методів скануючої зондової мікроскопії істотно розширив можливості дослідження структури поверхні кристалів, плівок, мезоструктур і наноструктур, модифікації структури поверхні [1, 2]. Розроблені і апробовані різні способи дослідження структури, дефектів, модифікації поверхні плівок і монокристалів вісмуту із застосуванням скануючого зондового мікроскопа Solver Російської фірми НТ-МДТ. Отримані результати забезпечують можливість оптимізації режимів отримання плівок методом термічного напилення у вакуумі зі структурою, близькою до монокристалічної.

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки РФ. Аналітична відомча цільова програма «Розвиток наукового потенціалу вищої школи» (грант № 2.1.1/3847).

### 2. Експеримент

Приготування монокристалів вісмуту проводилося методом зонної перекристалізації [3]. Для плівок і монокристалів використовувався вісмут чистотою не гірше 99,999%. Плівки вісмуту отримували методом неперервного термічного випаровування у вакуумі близько  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. Швидкість осадження складала приблизно 5 нм/с. Відпал плівок проводили за температури 240°C протягом 30 хв. Як підкладку для плівок використовували слюду. Отримані плівки витримували в умовах кімнатної атмосфери до 80 діб. Дослідження структури плівок проводили на повітрі з використанням атомно-силового мікроскопа Solver компанії NT-MDT в напівконтактному режимі. Використовувалися кантилевери з резонансною частотою близько 150 кГц, радіусом кривизни вістря  $\leq 10$  нм і кутом при його вершині  $\leq 22^\circ$ .

### 3. Експериментальні результати і їх обговорення

#### 3.1. Дослідження дефектів, що виходять на поверхню монокристалів вісмуту

Методом тунельної мікроскопії в роботі отримано зображення кристалічної структури поверхні скола (111) монокристала вісмуту (рис. 1а). Методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) в роботі отримані зображення двійникового прошарку (рис 1б) і гвинтової дислокації (рис 1в). Отримані результати свідчать про можливість використання зондової мікроскопії для визначення густини дефектів монокристалів вісмуту.

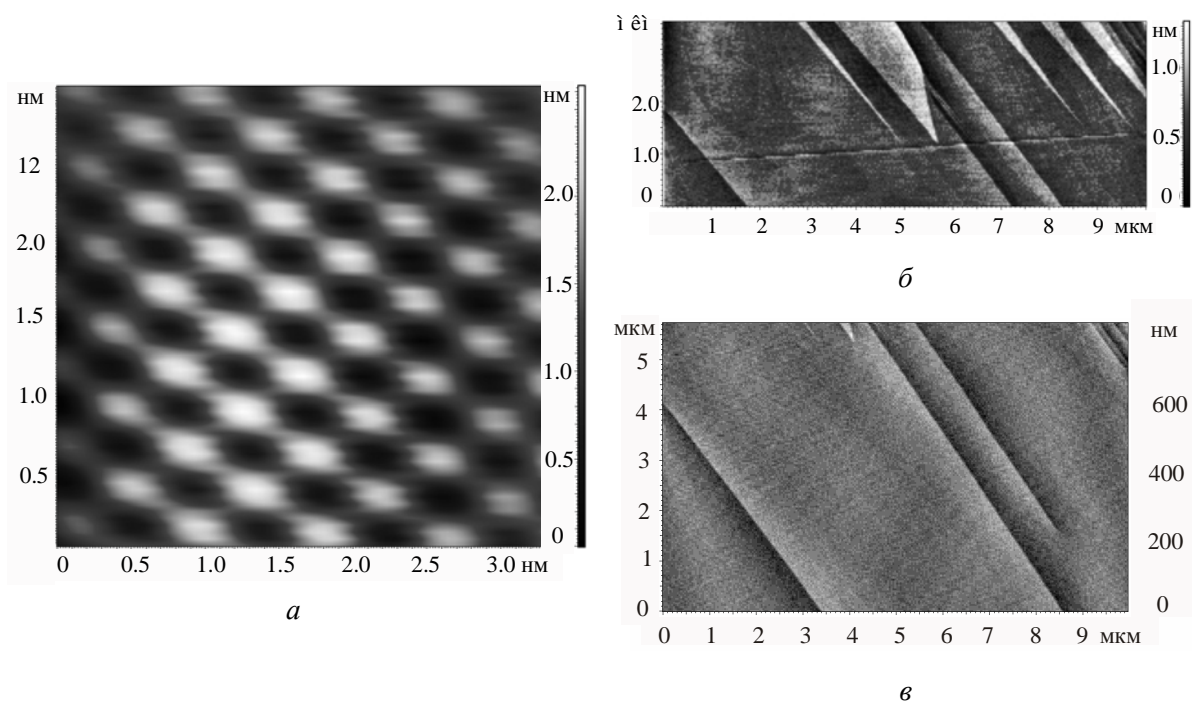


Рис. 1. Структура поверхні кристала вісмуту, отримана методами зондової мікроскопії.

### 3.2. Дослідження структури і дефектів плівок вісмуту

Кристаліграфічна орієнтація і дефектність структури мають істотний вплив на властивості плівок вісмуту. Одними з важливих параметрів структури плівки є кристаліграфічна орієнтація і розміри кристалітів. При виготовленні плівок вісмуту методом термічного наплення у вакуумі на підкладки зі слюди вони, як правило, мають таку структуру: плівка складається з кристалітів, у яких вісь  $C_3$  перпендикулярна до підкладки. Для визначення орієнтації осей  $C_2$  кристалітів плівок вісмуту в площині підкладки і визначення розмірів кристалітів розроблені способи, результати застосування яких наведено нижче.

#### 3.2.1 Визначення орієнтації кристалітів плівок вісмуту

Картина поверхні плівки вісмуту, отримана методом АСМ безпосередньо після виготовлення плівки на слюді за температури підкладки вище  $50^{\circ}\text{C}$ , є сукупністю фігур зросту трикутної форми, що покривають всю поверхню плівки, і окремо розташованих горбків [4]. Фігури зросту відображають кристаліграфічну орієнтацію ділянки плівки, де вони розташовані [4]. Таким чином їх можна використовувати для визначення орієнтації кристаліту, аналогічно тому як використовують дислокаційні ямки травлення [5].

Для з'ясування розташування осей щодо фігури зросту було проведено дослідження плівки вісмуту, для якою підкладкою виступав скол монокристала  $Bi$ . Відомо, що при такому напленні плівки відбувається епітаксiale нарощування [6].

З рис. 2 видно, що кристаліграфічна орієнтація плівки однакова за всією площею. Крім того, на поверхні видно ступінь виходу однієї з площин  $\{111\}$ . По ступенях виходу площин  $\{111\}$  на площину  $(111)$ , перпендикулярну до осі  $C_3$ , монокристала вісмуту визначена орієнтація осей  $C_2$  в монокристалі, після чого методом АСМ визначена орієнтація фігур зросту в плівці і ямок травлення в монокристалі. В результаті зіставлення цих експериментальних даних було встановлено взаємну орієнтацію фігур зросту і ямок травлення: вісь  $C_3$  орієнтована

перпендикулярно до площини трикутної фігури зросту, осі  $C_2$  направлені паралельно до сторін фігур зросту і ямок травлення, осі  $C_1$  направлені перпендикулярно до  $C_3$  і  $C_2$  (рис. 2).

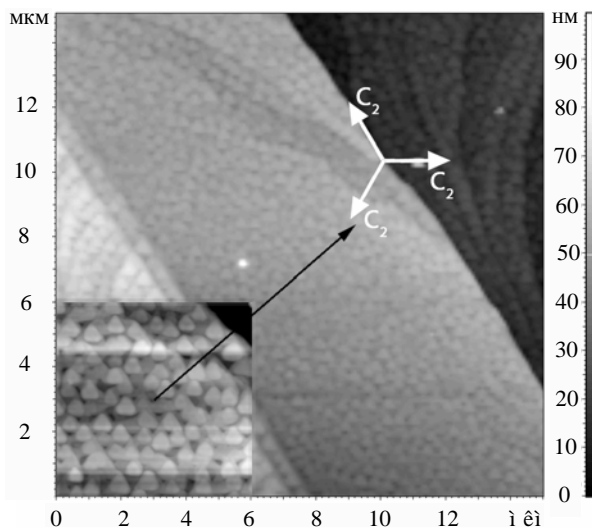


Рис. 2. Плівка Ві. Товщина плівки 500 нм. Матеріал підкладки: скел монокристала вісмуту по площині [111]. Температура підкладки 150°C. На вставці збільшена в 1.5 разу частина скану плівки. Розмір скана: 15×15 мкм.

Для чіткого виділення меж кристалітів нами запропоновано 2 способи обробки поверхні, що дозволяють за допомогою АСМ чітко виділити межу кристаліту і визначити його розмір.

### 3.2.2. Виділення меж кристалітів. Травлення

Першим способом виділення міжкристалітних меж методом АСМ є попередня хімічна обробка поверхні плівки травником, що є 5–10% водний розчин суміші кислот: азотної – 7 частин, і оцтової – 6 частин. Час травлення складає від 2 до 20 секунд. Травлення виявляє рельєф, обумовлений різними дефектами структури, зокрема – межами блоків, який стає чітко видимим на зображеннях АСМ (рис. 3).

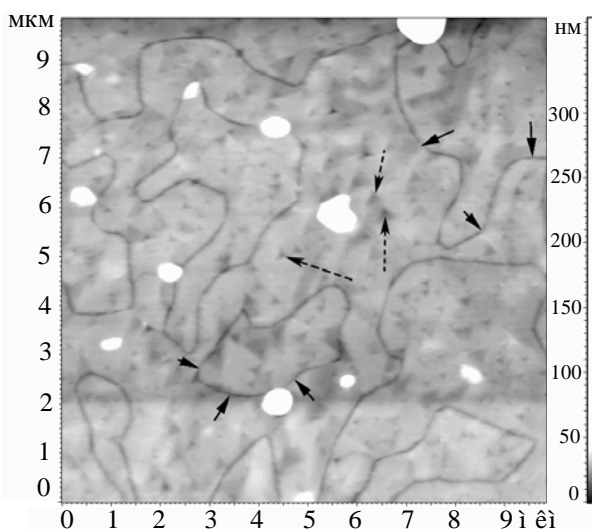


Рис. 3. Плівка Ві. Товщина плівки 300 нм. Матеріал підкладки: слюда. Температура підкладки 120°C. Розмір скана: 10×10 мкм. Плівка піддавалася травленню. Суцільними стрілками показані протравлені межі кристалітів, пунктирними стрілками – ямки травлення.

При оптимальному підборі концентрації розчину і часу травлення на плівці вдається отримати дислокаційні ямки травлення, що дозволяють визначити взаємну орієнтацію кристалітів. У роботі [7] встановлено, що при одній і тій же кристалографічній орієнтації плівки ямки травлення і фігури зросту розташовуються вершинами трикутника в протилежні боки. Найбільш складним етапом даного методу є підбір концентрації травника і часу травлення. Ці параметри залежать, зокрема, від часу зберігання плівок в атмосферних умовах, протягом якого поверхня плівки покривається тонким шаром оксиду вісмуту.

### 3.2.3. Виділення меж кристалітів. Декорування

Іншим способом виділення міжкристалітних меж методом АСМ є попереднє декорування [5] меж кристалітів за допомогою природного оксидування [8]. Оксидування проводилося в умовах кімнатної атмосфери. На рис. 4 представлені зображення плівок вісмуту, отримані методом АСМ: (а) через декілька годин після виготовлення і (б) що зберігалася в умовах кімнатної атмосфери протягом 45 днів. На зображенні плівки, що зберігалася тривалий час (рис. 4), чітко видно ланцюжки оксиду вісмуту, що утворилися уздовж меж блоків. Дослідження процесу утворення оксиду вісмуту на поверхні плівок різної товщини показало, що мінімальний час, необхідний для формування оксиду, що декорує межі кристалітів на поверхні плівки, залежить від її товщини. У діапазоні товщин від 100 нм до 1 мкм воно складає приблизно 1 добу на 8 нм товщини. У разі тривалішого знаходження плівки *Vi* на повітрі поверхня покривається оксидом більш рівномірно, що ускладнює виділення і спостереження меж кристалітів. Даний спосіб простіший в реалізації порівняно з травленням вимагає значного часу витримки плівки на повітрі для плівок великої товщини.

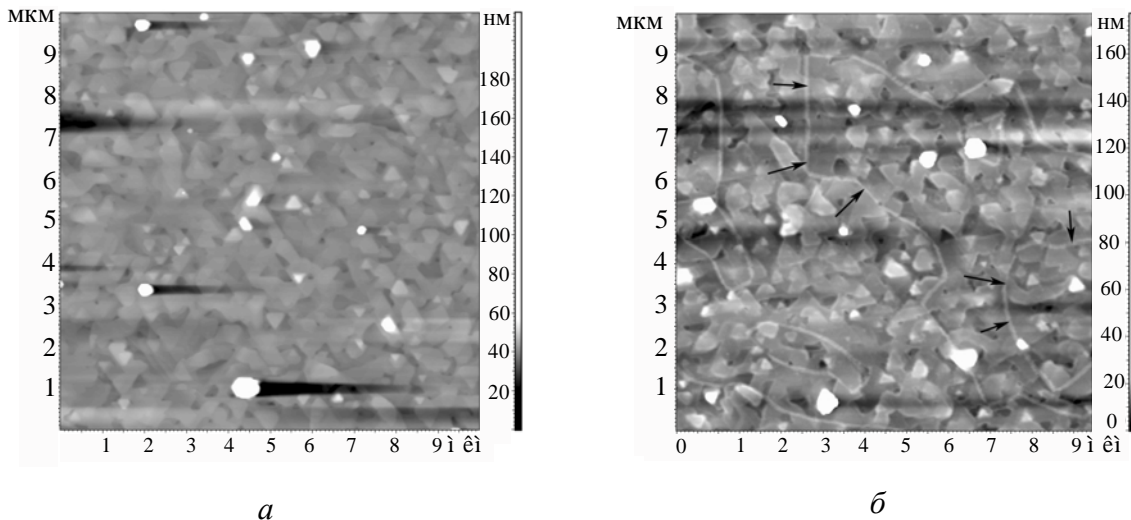


Рис. 4. Плівка *Vi*. Товщина плівки 300 нм. Матеріал підкладки: слюда. Температура підкладки 110°C. Розмір скана: 10×10 мкм. а – скан, отриманий через декілька годин після виготовлення плівки; б – скан, отриманий через 45 днів після виготовлення плівки, стрілками показані межі кристалітів, виділені декоруванням.

Залежність часу формування оксидного декорування меж блоків від товщини плівки вісмуту указує на те, що цей процес відбувається за механізмом електрохімічної корозії в умовах диференціальної аерації [9], що полягає в залежності концентрації кисню від глибини дефекту і залежності часу утворення оксиду на поверхні від дифузії іонів до поверхні плівки.

### 3.2.4. Отримання плівок з найбільш досконалою структурою

Декорування за допомогою природного оксидування і виявлення меж кристалітів плівок вісмуту методом АСМ, визначення розмірів кристалітів забезпечило можливість коректування

режимів виготовлення плівок вісмуту методом термічного напилення у вакуумі і отримання плівок зі структурою, близькою до монокристалічної (розміри кристалітів більш ніж на порядок перевищують товщину плівки, і плівка складається з 2-х типів кристалітів, що відрізняються протилежною кристалографічною орієнтацією). Оптимальними є температура підкладки  $140^{\circ}\text{C}$  і необхідність відпалу плівки. Висока досконалість структури такої плівки підтверджена порівнянням температурної залежності питомого опору плівок, отриманих за оптимальних умов, і монокристалічної плівки такої ж товщини (рис. 5). Монокристалічна плівка отримана методом зонної перекристалізації під покриттям [10].

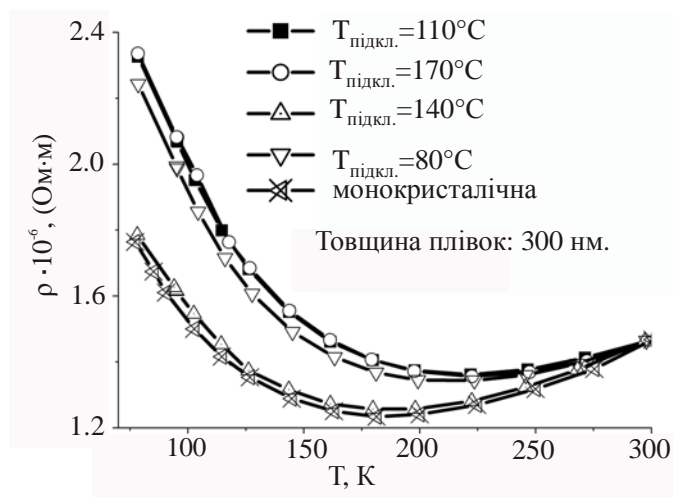


Рис. 5. Залежність питомого опору плівок вісмуту від температури.

### 3.3. Модифікація поверхні кристалів і плівок вісмуту методом атомно-силової мікроскопії

Атомно-силової мікроскопії надає широкі можливості для модифікації поверхні твердих тіл, що особливо актуально для розробки методів і технологій формування наноструктур і зміни їх властивостей [2].

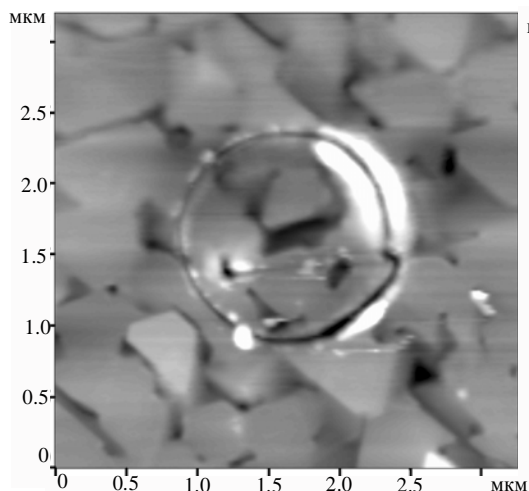


Рис. 6. АСМ-літографія – гравіювання на плівці Ві.

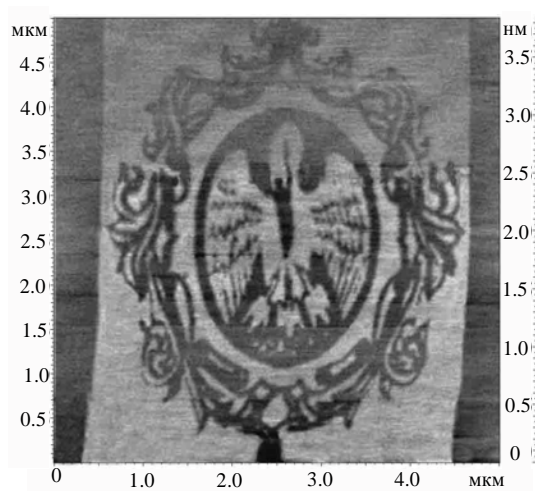


Рис. 7. АСМ-анодно-окислювальна літографія на монокристалі Ві. Герб РГПУ ім. А.І. Герцена.

У пропонуваній роботі для модифікації рельєфу поверхні плівок вісмуту, формування на основі плівок квазіодновимірних і квазінульвимірних структур використано контактну атомно-силової мікроскопії із застосуванням кантелеверів з матеріалу, істотно твердішого, ніж вісмут.

Суть методу полягає в проведенні контактної силової мікроскопії з достатньо великою силою притиску (гравіювання), так що на зразку в місці контакту формуються поглиблення (подряпини) з різною глибиною, аж до рівної товщині плівки. На рис. 6 наведено зображення такого поглиблення у вигляді кола з глибиною канавки 20 нм.

Другим підходом може служити локальна електрохімічна модифікація поверхні, окремим випадком якої є АСМ – анодно-окислювальна літографія, яка полягає у формуванні оксиду на поверхні зразка у вологому середовищі шляхом створення різниці потенціалів між зондом і зразком. Як приклад на рис. 7 наведено зображення герба РГПУ ім. А.І. Герцена, сформоване оксидом вісмуту на поверхні монокристала вісмуту методом АСМ, – анодно-окислювальної літографії. Літографію проводили на повітрі, за вологості понад 80% і подачі позитивного потенціалу на зразок близько 10 В. Управління процесом оксидування здійснювалося зміною електричної напруги залежно від рівня чорноти поверхні, що зображалася.

#### **4. Висновок**

Методами скануючої зондової мікроскопії отримані зображення поверхні і дефектів структури монокристалів вісмуту, розроблені методи керованої модифікації поверхні кристалів і плівок вісмуту.

Розроблений неруйнуючий спосіб виявлення меж кристалітів, визначення розмірів блоків і їх взаємної кристалографічної орієнтації в плівках вісмуту на підкладках із слюди, заснований на декорванні дефектів структури оксидуванням у поєднанні з скануванням поверхні плівки методом атомно-силової мікроскопії.

Отримані результати можуть бути використані для дослідження структури кристалів і плівок інших матеріалів.

Визначені параметри виготовлення плівок вісмуту методом вакуумного осадження на підкладки зі слюди, за яких виходять плівки з найбільш досконалою структурою.

Отримані результати забезпечують можливість оптимізації режимів отримання плівок і монокристалів вісмуту з метою підвищення досконалості їх структури, кількісного обліку дефектності структури плівок і монокристалів для вивчення впливу дефектів структури на явища переносу та інші фізичні властивості.

#### **Література**

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.

Надійшла до редакції 10.02.09.