

Атомно-силовая микроскопия декорированных оксидированием дефектов пленок висмута

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

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

E-mail: vmgrabov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2008 г.)

Разработан способ выделения межкристаллитных границ и взаимной ориентации кристаллитов пленок висмута с помощью естественного оксидирования в сочетании с атомно-силовой микроскопией. Для пленок висмута, полученных методом вакуумного напыления на подложки из слюды, выявлены границы блоков, определены размеры блоков и их взаимная кристаллографическая ориентация. Полученные результаты использованы для определения режимов напыления, обеспечивающих получение пленок с более совершенной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Санкт-Петербурга; решение экспертного совета по проведению конкурсного отбора для предоставления субсидий по поддержке научных обществ от 16.06.08 (протокол № 3 от 16.06.08) (грант № 2.4/28-04/10).

PACS: 68.37.Ps, 68.55.Jm, 61.72.Mm, 81.15.Fg

1. Введение

В работе [1] были представлены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) поверхности пленок висмута, полученных термическим испарением в вакууме. Было показано, что границы блоков выявляются более четко после предварительной обработки поверхности в разбавленном растворе травителя. С помощью химического травления при точном подборе режимов удается получить ямки травления, по которым можно определять кристаллографическую ориентацию блока. При этом было отмечено, что наиболее сложным этапом 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. Целью настоящей работы является использование процесса образования оксида висмута на поверхности пленки для декорирования [2] и визуализации структуры при ее изучении методом атомно-силовой микроскопии.

2. Эксперимент

Приготовление пленок висмута производилось методом непрерывного термического испарения в вакууме около $3 \cdot 10^{-3}$ Па. Скорость осаждения составляла примерно 5 nm/s. Отжиг пленок осуществлялся при температуре 240°C в течение 30 min. В качестве подложки использовалась слюда. Полученные пленки выдерживались в условиях комнатной атмосферы продолжительностью до 80 суток. Исследование структуры пленок проводилось на воздухе с использованием атомно-силового микроскопа Solver компании NT-MDT в полуконтактном

режиме. Применялись кантилеверы с резонансной частотой около 150 kHz, радиусом кривизны острия ≤ 10 nm и углом при его вершине $\leq 22^\circ$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

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 [1]. Фигуры роста отражают кристаллографическую ориентацию участка пленки, на котором они расположены [1]. Для выяснения расположения осей относительно фигуры роста было проведено исследование пленки висмута, для которой подложкой выступал скол монокристалла Bi. Известно,

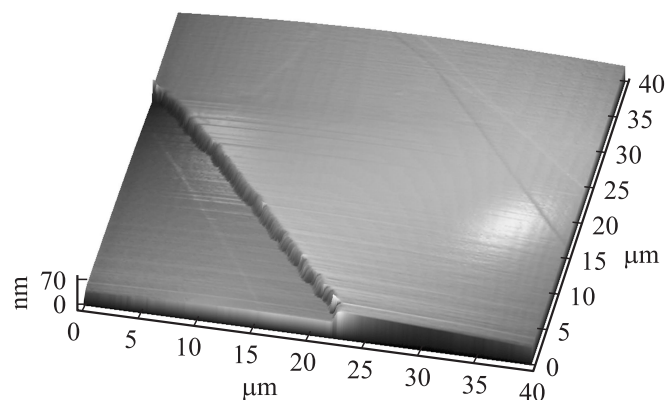


Рис. 1. Поверхность скола монокристалла висмута. Размер скана $40 \times 40 \times 0.09 \mu\text{m}$.

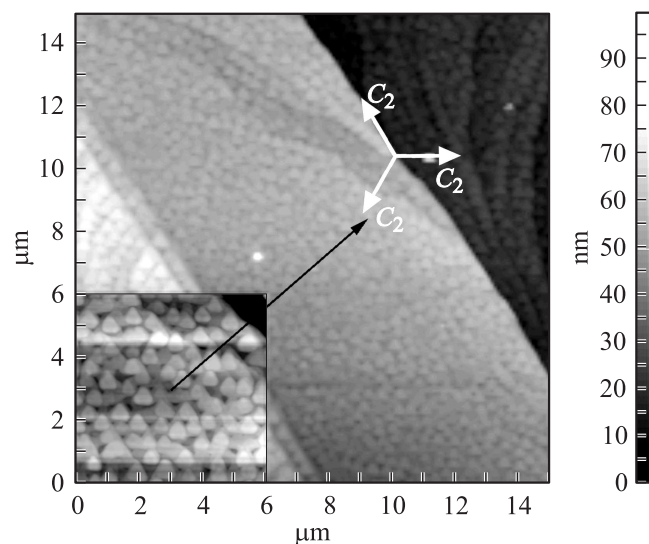


Рис. 2. Пленка Bi, толщина пленки 500 nm. Материал подложки — скол монокристалла висмута по плоскости [111]. Температура подложки 150°C. Отжиг проводился. На вставке — увеличенная в 1.5 раза часть скана пленки. Размер скана 15 × 15 μm.

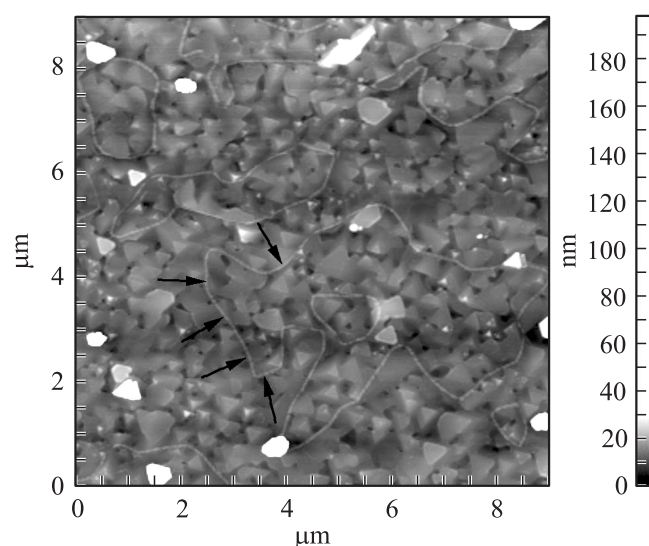


Рис. 3. Пленка Bi, толщина пленки 300 nm. Материал подложки — слюда. Температура подложки 150°C. Отжиг не проводился. Исследование на АСМ проводилось через 40 суток после получения пленки. Стрелками показана одна из декорированных границ кристаллита. Размер скана 10 × 10 μm.

что при таком напылении пленки происходит эпитаксиальное наращивание [3], и пленка повторяет структуру подложки. Скол монокристалла производился по плоскости [111] (плоскость, перпендикулярная оси C_3) при температуре около 100 K. Поверхность скола [111] монокристалла, скан которого представлен на рис. 1, является атомарно-гладкой с выходом на поверхность других плоскостей {111} в виде линий, параллельных осям C_2 .

На рис. 2 представлен скан пленки, полученной описанным выше способом. Из рисунка видно, что кристаллографическая ориентация пленки одинакова по всей площади. Кроме того, на поверхности видна ступень выхода одной из плоскостей {111}. Из рис. 2 видно, что стороны треугольника фигур роста параллельны осям C_2 . Таким образом, треугольная фигура роста в пленке Bi соответствует следующей кристаллографической ориентации: ось C_3 ориентирована перпендикулярно плоскости фигуры роста, оси C_2 направлены параллельно сторонам треугольной фигуры роста, оси C_1 направлены перпендикулярно C_3 и C_2 .

Обнаружено, что на поверхности пленок висмута, хранившихся длительное время (в течение года) в атмосферных условиях (в помещении на воздухе), образуется оксид висмута, что затрудняет выявление границ блоков и других дефектов на указанной поверхности.

В связи с малой скоростью роста оксида висмута на поверхности кристаллов и пленок висмута была поставлена задача изучения начальной стадии образования, в которой оксидом прежде всего будут декорироваться границы кристаллитов и другие дефекты [2].

На рис. 3 показан скан пленки Bi, хранившейся в условиях комнатной атмосферы в течение 40 суток. На скане отчетливо проявляются декорированные оксидом границы кристаллитов. Между границами кристаллитов видны также фигуры роста, ориентация которых в пределах кристаллита остается одинаковой. Таким образом, оксидом наиболее четко выявляются именно границы кристаллитов.

Исследование процесса образования оксида висмута на поверхности пленок висмута 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 nm до 1 μm оно составляет примерно 1 сутки на 8 nm толщины. При более длительном нахождении пленки Bi на воздухе поверхность покрывается оксидом более равномерно, что, как уже было отмечено, затрудняет выделение и наблюдение границ кристаллитов.

Установленная экспериментально зависимость времени образования декорирующего границы блоков оксида от толщины пленки висмута позволяет сделать вывод, что границы блоков простираются на всю толщину пленки. При этом процесс оксидного декорирования границ блоков происходит по механизму электрохимической коррозии в условиях дифференциальной аэрации [4], заключающейся в зависимости концентрации кислорода от глубины дефекта и зависимости времени образования оксида на поверхности от диффузии ионов к поверхности пленки.

Повышение температуры хранения пленок в атмосферных условиях приводит к существенному сокращению времени формирования оксида на поверхности. Например, при нахождении пленки висмута в условиях атмосферы при температуре 130°C поверхность пленки

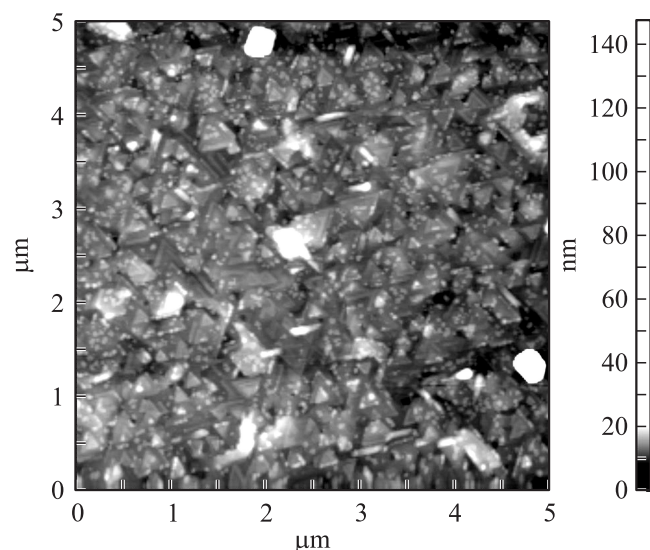


Рис. 4. Пленка Bi, толщина пленки 100 nm. Материал подложки — слюда. Температура подложки 110°C. Отжиг не проводился. Пленка находилась на воздухе в течение 60 min при температуре 130°C. Размер скана 5 × 5 μm. Зерна оксида отображаются в виде светлых хаотически распределенных точек на фоне фигур роста.

покрывалась оксидом примерно в течение одного часа, так что границы кристаллитов уже не выделялись (рис. 4).

Разработка и применение метода декорирования границ блоков оксидированием позволили определить параметры вакуумного осаждения пленок Bi, при которых пленка имеет наиболее совершенную структуру. В случае применяемой скорости напыления пленки примерно 5 nm/s при температуре подложки от 50 до 140°C пленки состоят из кристаллитов всего двух кристаллографических ориентаций, в которых ось C_3 перпендикулярна плоскости подложки, а оси C_2 соседних кристаллитов параллельны, но имеют противоположную ориентацию. Наибольший средний размер кристаллитов достигается при температуре подложки вблизи 80°C с последующим отжигом. Можно ожидать, что пленки висмута, имеющие кристаллиты всего двух кристаллографических ориентаций с противоположной ориентацией оси C_2 , проявляют свойства, характерные для монокристаллической пленки, с дополнительным рассеянием на границах кристаллитов.

4. Заключение

Разработан неразрушающий способ выявления границ кристаллитов, определения размеров блоков и их взаимной кристаллографической ориентации, основанный на декорировании структуры оксидированием в сочетании со сканированием поверхности пленки методом атомно-силовой микроскопии. Полученные результаты могут

быть использованы для исследования структуры пленок других материалов.

Определены параметры изготовления пленок висмута методом вакуумного осаждения на подложки из слюды, при которых пленки содержат кристаллиты с осью C_3 , перпендикулярной плоскости подложки, и различаются двумя противоположными кристаллографическими ориентациями оси C_2 .

Полученные результаты обеспечивают возможность оптимизации режимов получения пленок висмута с целью повышения качества и структуры, количественного учета дефектности структуры пленок для изучения влияния дефектов структуры на явления переноса и другие физические свойства.

Список литературы

- [1] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ **50**, 1312 (2008).
- [2] С.Амелинкс. Методы прямого наблюдения дислокаций. Мир, М. (1968). 440 с.
- [3] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [4] Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. Мир химии. Электрохимия. Техносфера, М. (2008). 360 с.