

Оптимизация режимов термического осаждения в вакууме пленок висмута при контроле их дефектности методом атомно-силовой микроскопии

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

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

E-mail: vmgrabov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2009 г.

В окончательной редакции 28 октября 2009 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии выполнено исследование структуры и дефектов пленок висмута, изготовленных методом термического осаждения в вакууме на подложки из слюды в зависимости от скорости осаждения, температуры подложки, температуры и продолжительности отжига. Определены условия, при которых в процессе отжига происходит рекристаллизация с ростом размеров кристаллитов, что обеспечивает уменьшение дефектности структуры пленок и повышение подвижности носителей заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (аналитическая ведомственная целевая программа „Развитие научного потенциала высшей школы“, грант № 2.1.1/3847).

1. Введение

Физические явления в кристаллических пленках в значительной степени определяются степенью совершенства структуры: размерами блоков, их кристаллографической ориентацией, типом и концентрацией дефектов. Для пленок висмута разработаны методы химического травления и декорирования с помощью естественного оксидирования с последующим исследованием на атомно-силовом микроскопе (АСМ) [1–3], позволяющие выявить границы кристаллитов, определить размеры и взаимную ориентацию блоков, а также концентрацию других дефектов, выходящих на поверхность.

В представленной работе для совершенствования структуры пленок висмута, изготавливаемых методом термического осаждения в вакууме на подложки из слюды, обеспечивающей ориентирующее воздействие на кристаллизующуюся пленку [4,5], произведена оптимизация скорости осаждения, температуры подложки, температуры и продолжительности отжига при контроле структуры методами АСМ.

2. Эксперимент

Приготовление пленок висмута производилось методом непрерывного термического испарения в вакууме около $3 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве исходного материала использовался монокристалл, выращенный из висмута Bi-000 методом зонной перекристаллизации [6]. Диапазон изменения температуры подложки T_{sub} составлял 50–230°C, скорости осаждения V — 0.5–20 nm/s, температуры отжига T_{ann} — 110–270°C. Если иного не оговорено в тексте, то использовались следующие параметры режима получения пленок: скорость осаждения составляла примерно 5 nm/s, отжиг пленок производился при температуре 240°C в течение 30 min. В качестве

подложки использовалась слюда (мусковит). Исследование структуры пленок проводилось на воздухе с использованием атомно-силового микроскопа Solver компании NT-MDT в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 kHz, радиусом кривизны острия ≤ 10 nm и углом при его вершине $\leq 22^\circ$.

Определение взаимной ориентации кристаллитов производилось по ориентации фигур роста, выявленных методом АСМ [1,3]. Выявление межкристаллитных границ производилось декорированием с помощью естественного оксидирования с последующим исследованием на АСМ [2,3]. Размеры кристаллитов D были определены следующим образом. На скане размером не менее $30 \times 30 \mu\text{m}$ определялось количество границ N_i , пересекающих отрезок длиной L_i , равный длине скана. После чего вычислялась величина $D_i = \frac{L_i}{N_i}$. Значение D_i определялось для 20 отрезков в направлении X и 20 отрезков в направлении Y , отрезки выбирались через равное расстояние. Размер кристаллита D определялся как среднее арифметическое D_i . Относительная ошибка определения D для всех сканов составляла около 20%.

Измерение магнетосопротивления производилось в интервале температур 77–300 К в слабом магнитном поле ($B = 0.1$ Т) при направлении вектора магнитной индукции перпендикулярно плоскости подложки.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Все исследованные пленки висмута на подложках из слюды характеризуются текстурой, в которой ось третьего порядка C_3 направлена перпендикулярно подложке, а кристаллиты отличаются ориентацией осей C_1 , C_2 в плоскости, параллельной подложке.

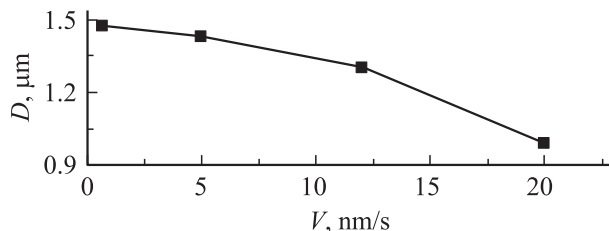


Рис. 1. Влияние скорости напыления на средний размер кристаллитов. Толщина пленок 300 nm. $T_{\text{sub}} = 110^\circ\text{C}$. Пленки без отжига.

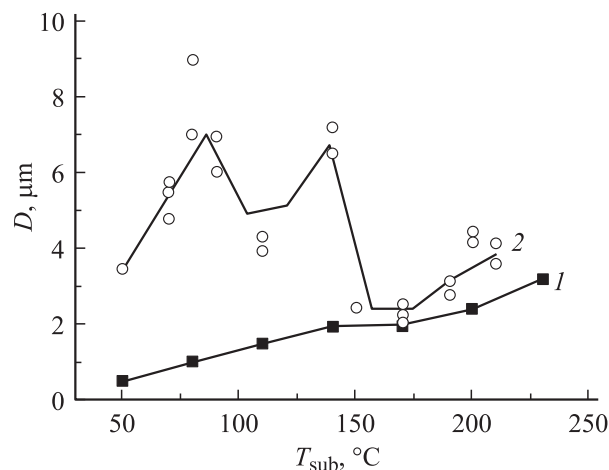


Рис. 2. Влияние температуры подложки и отжига на средний размер кристаллитов. Толщина пленок 300 nm. 1, 2 — до и после отжига соответственно.

Размеры кристаллитов существенным образом определяются технологическими параметрами их получения: температурой подложки, скоростью испарения и температурой отжига [3,4]. Поэтому в данном исследовании произведено изучение влияния температуры подложки, скорости осаждения, параметров отжига на размер и взаимную кристаллографическую ориентацию кристаллитов в пленке висмута.

Как видно из рис. 1, при малых скоростях осаждения размер кристаллитов остается практически неизменным. Увеличение скорости осаждения примерно до 20 nm/s приводит к незначительному уменьшению размеров кристаллитов. Влияние скорости осаждения в исследованном диапазоне скоростей на взаимную ориентацию кристаллитов не выявлено.

На рис. 2 представлены результаты изучения влияния температуры подложки и процесса отжига на размер кристаллитов. Для пленок без отжига средний размер кристаллитов монотонно увеличивается с увеличением температуры подложки. Из рис. 2 видно, что отжиг приводит к увеличению размеров кристаллитов в несколько раз для пленок, полученных при температуре подложки до 140°C , а для пленок, полученных при температуре подложки, большей 150°C , отжиг практически не приводит к увеличению размеров кристаллитов. Продол-

жительность отжига более 30 min не оказывает существенного влияния на размер кристаллитов. Наибольший размер кристаллитов, достигаемый в результате отжига, наблюдается в пленках, полученных при температуре подложки в интервале $80\text{--}140^\circ\text{C}$.

На рис. 3 приведена температурная зависимость магнетосопротивления в слабом магнитном поле пленок висмута, осажденных на подложках из слюды при температурах 140 и 170°C , подверженных отжигу. Более высокие значения магнетосопротивления для пленок, полученных при температуре подложки 140°C , подтверждают выводы о больших размерах кристаллитов в этих пленках.

Исследования методами АСМ [2,3] показали, что в пленках, полученных при температурах подложки от 50 до 140°C , кристаллиты имеют всего две кристалло-

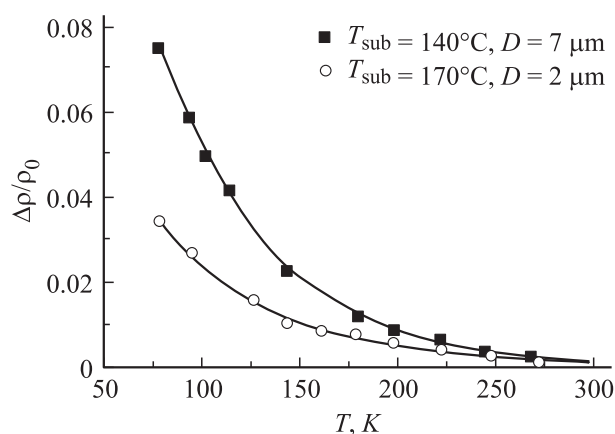


Рис. 3. Влияние размеров кристаллитов в пленках толщиной 300 nm на величину магнетосопротивления.

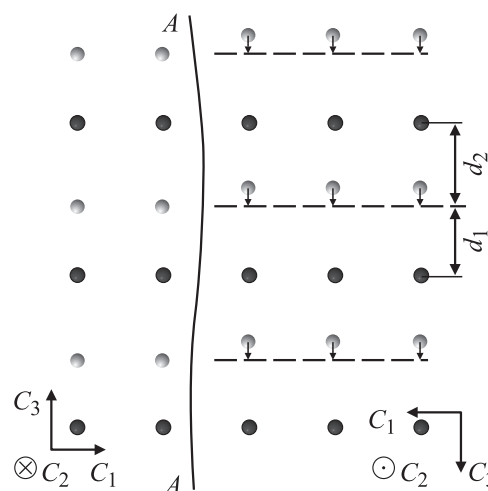


Рис. 4. Двойные слои кристалла висмута в блоках двух ориентаций с противоположным направлением кристаллографических осей. Линия А–А — граница блоков. Короткими стрелками указано смещение атомов при отжиге пленки, $d_1 = 0.160 \text{ nm}$ — расстояние между атомными плоскостями внутри двойного слоя, $d_2 = 0.236 \text{ nm}$ — расстояние между ближайшими атомными плоскостями соседних двойных слоев.

графические ориентации, в которых ось C_3 перпендикулярна плоскости подложки, а направления осей C_1 , C_2 соседних кристаллитов противоположны (антипараллельны), как это показано на рис. 4. При увеличении температуры подложки выше 140°C сохраняется ориентация оси C_3 перпендикулярно подложке, однако ориентация осей C_1 , C_2 кристаллитов в плоскости подложки становится произвольной. Вследствие этого, как видно из рис. 2, отжиг пленок по разному влияет на их структуру.

Ранее [1] было установлено существование дефектов структуры пленок висмута, выходящих на поверхность в виде бугорков. Из рис. 3 следует, что в пленках висмута на подложке из слюды концентрация бугорков и занимаемая ими площадь поверхности пленки существенно уменьшаются с увеличением температуры подложки.

Таким образом, для получения пленок висмута на подложках из слюды, имеющих крупноблочную структуру с малым содержанием бугорков, оптимальной является температура подложки 140°C и последующий отжиг.

4. Модель процесса отжига пленок висмута на подложках из слюды, приводящего к увеличению размеров кристаллитов

Из приведенных экспериментальных результатов следует, что отжиг при температуре 240°C в течение 30 min приводит к существенному росту размеров блоков пленок висмута, полученным при температурах подложки в интервале $80\text{--}140^\circ\text{C}$, при которых имеет место корреляция во взаимной ориентации кристаллографических осей соседних кристаллитов, заключающаяся в том, что их кристаллографические оси C_1 , C_2 , C_3 антипараллельны (рис. 4). В случае отсутствия такой корреляции при произвольной взаимной ориентации осей C_1 , C_2 кристаллитов, что реализуется в пленках при температурах подложки выше 140°C , применяемый режим отжига не приводит к заметному изменению размеров кристаллитов. На основании изложенного выше можно сделать вывод, что при наличии корреляции в ориентации кристаллографических осей соседних кристаллитов процесс рекристаллизации при отжиге происходит при более низких энергетических и временных характеристиках.

Решетку кристалла типа висмута можно представить в виде двух гранцентрированных подрешеток, вытянутых вдоль одной из пространственных диагоналей и сдвинутых относительно друг друга в направлении этой диагонали на расстояние, меньшее четверти пространственной диагонали одной из подрешеток [6]. Вследствие этого кристалл имеет структуру в виде двойных слоев, перпендикулярных оси C_3 (рис. 4), с более сильными связями внутри слоя по сравнению со связями между атомами в соседних слоях. Каждый атом решетки имеет трех ближайших и трех более удаленных соседних атома, а углы валентных связей отличаются от 90°C [6]. Вследствие этого в элементарной ячейке V_i в виде

ромбоэдра с двумя атомами на ячейку атом внутри ячейки локализован на расстоянии, меньшем половины диагонали ромбоэдра [6]. При осаждении пленки висмута на слюду при температуре подложки меньше 140°C вся пленка состоит из двух типов кристаллитов, различающихся противоположной ориентацией осей C_1 , C_2 , C_3 . Положение атома внутри ромбоэдра отличается тем, что при одной ориентации он находится на расстоянии 0.038 nm ниже центра ромбоэдра, а при противоположной ориентации — на расстоянии 0.038 nm выше центра ромбоэдра. При переходе через границу таких кристаллитов атомные плоскости с межслоевыми расстояниями переходят в двойные слои и, наоборот, двойные слои переходят в плоскости с межслоевыми расстояниями, как это показано на рис. 4. Это соответствует смещению четных на рис. 4 рядов атомов относительно их положений в монокристаллической структуре примерно на 0.076 nm . При отжиге происходит перекристаллизация, при которой оба изображенных на рис. 4 кристаллита приобретают одинаковую структуру, что приводит к исчезновению границ и увеличению размеров кристаллитов.

При данном механизме отжига смещение атомов происходит на малые доли межатомного расстояния. Вследствие этого он характеризуется малой энергией активации и происходит за относительно короткий промежуток времени, так как для его осуществления не требуется диффузионных процессов.

Резкое уменьшение эффективности отжига для пленок, исходная структура которых имеет кристаллиты случайной ориентации, обусловлено невозможностью рекристаллизации по механизму, описанному выше. Для более детального исследования механизма рекристаллизации при отжиге пленок висмута было проведено изучение влияния температуры отжига в интервале $110\text{--}270^\circ\text{C}$ на средний размер кристаллитов. Для повышения надежности результатов в качестве исходных использовались пленки, полученные при температуре подложки, близкой к середине интервала $70\text{--}140^\circ\text{C}$, в котором отжиг оказывает наибольшее влияние на размеры кристаллитов (рис. 2).

В случае, если увеличение размера кристаллита происходит за счет перемещения его границы, процесс можно описать уравнением [7,8]

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D}, \quad (1)$$

где k — коэффициент, зависящий от температуры T_{ann} следующим образом [8]:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT_{\text{ann}}}\right). \quad (2)$$

Здесь k_0 не зависит от T_{ann} , Q — энергия активации процесса, R — универсальная газовая постоянная, T_{ann} — абсолютная температура отжига.

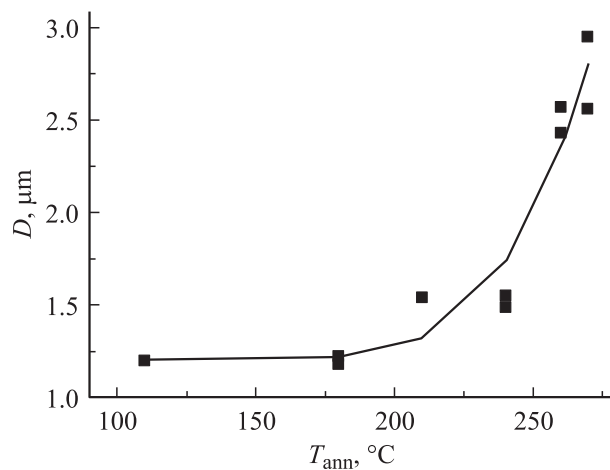


Рис. 5. Зависимость среднего размера кристаллитов от температуры отжига. В качестве исходных использовались пленки толщиной 100 nm, полученные при температуре подложки 110°C. Время отжига для всех пленок 30 min.

Решение уравнения (1) с учетом выражения (2) для заданного интервала времени отжига Δt дает зависимость размера кристаллита от температуры отжига T_{ann}

$$D(T) = \sqrt{D_0^2 + A \exp\left(\frac{-Q}{RT_{\text{ann}}}\right)}, \quad (3)$$

где D_0 — средний размер кристаллита пленки до отжига, A — коэффициент, зависящий от интервала времени отжига Δt и в случае фиксированного Δt являющийся константой.

Полученное уравнение может быть использовано для экспериментального определения энергии активации Q процесса отжига. На рис. 5 представлена зависимость размера кристаллитов от температуры отжига. Время отжига во всех экспериментах составляло 30 min. Из рис. 5 видно, что с увеличением температуры отжига размеры кристаллитов экспоненциально возрастают до достижения температуры плавления пленки. С использованием выражения (3) определена энергия активации отжига $Q = 109 \pm 27$ kJ/mol. Полученные в результате отжига пленки имеют структуру, близкую к монокристаллической, хотя изготовить одноблочные монокристаллические пленки не удается, по-видимому, из-за наличия дислокаций и других дефектов, препятствующих описанному механизму рекристаллизации.

В случае отжига пленок висмута со случайной ориентацией осей C_1 , C_2 соседних кристаллитов увеличение размеров кристаллитов требует рекристаллизации со сменой направления осей C_1 , C_2 и перестройкой наиболее сильных связей в кристалле висмута, энергию которой можно оценить исходя из данных о теплоте парообразования. Теплота парообразования висмута составляет 180 kJ/mol [9]. Заметно меньшее значение энергии активации отжига, определенное в настоящей работе, подтверждает приведенные выше выводы о его механизме.

5. Заключение

Для получения пленок висмута методом вакуумного осаждения на подложках из слюды, имеющих крупноблочную структуру с ориентацией оси C_3 перпендикулярно подложке, антипараллельной ориентацией кристаллографических осей соседних блоков и малым содержанием бугорков, оптимальной является температура подложки 140°C.

В процессе отжига полученных таким образом пленок висмута в вакууме при температуре не ниже 220°C происходит рекристаллизация с ростом размеров кристаллитов одной из противоположных ориентаций за счет уменьшения числа и размеров кристаллитов противоположной ориентации, что обеспечивает уменьшение дефектности структуры пленок и повышение подвижности носителей заряда.

Исследованный процесс рекристаллизации пленок висмута в процессе их отжига характеризуется малым смещением атомов и вследствие этого малой величиной энергии активации и длительности процесса.

Список литературы

- [1] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ **50**, 1312 (2008).
- [2] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, М.М. Климантов. ФТТ **51**, 800 (2009).
- [3] В.А. Комаров, Е.В. Демидов, М.М. Климантов. В сб.: Термоэлектрики и их применения. Докл. XI Межгосударственного семинара. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб. (2009). С. 322.
- [4] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Атомиздат, М. (1979), 264 с.
- [5] Г.А. Иванов, В.М. Грабов, Т.В. Михайличенко. ФТТ **15**, 573 (1973).
- [6] Г.А. Иванов, В.М. Грабов. ФТП **29**, 1040 (1995).
- [7] V. Novikov. Grain growth and control of microstructure and texture in polycrystalline materials. CRC, Boca Raton (1997). P. 53.
- [8] J. Chang, H. Kim, J. Han, M.H. Jeon, W.Y. Lee. J. Appl. Phys. **98**, 023 906 (2005).
- [9] W.E. Thokneycroft. Inorganic chemistry. Antimony and bismuth. Charles Griffin & Co., Ltd., London (1936). V. VI. Pt V. 249 p.