

Особенности формирования нанопленок висмута на стекле электронно-лучевым распылением

В. М. Березин, Д. Г. Клещев, Д. А. Жеребцов

Методом электронно-лучевого испарения получены пленки висмута толщиной от 6 до 200 нм на стекле и исследованы их морфология, структура, текстура, оптические и электрические свойства. Показано, что для всех образцов происходит самоорганизация нанокристаллического висмута в текстуру, в которой наиболее плотные атомные плоскости кристаллов ориентированы параллельно поверхности стекла.

Ключевые слова: тонкие пленки, текстура, электропроводность, оптическая плотность.

Ссылка: Березин В. М., Клещев Д. Г., Жеребцов Д. А. // Прикладная физика. 2019. № 2. С. 53.

Reference: V. M. Berezin, D. G. Kleshev, and D. A. Zherebtsov, Prikl. Fiz., No. 2, 53 (2019).

Введение

Развитие микро- и наноэлектроники тесно связано с получением и исследованием свойств тонких пленок различных материалов. Нанесение пленок на подложку может быть осуществлено множеством методов [1, 2]. Среди них метод электронно-лучевого испарения в вакууме и осаждения на подложку, отличается химической чистотой, высокой управляемостью, возможностью автоматизации и контроля процесса. В качестве испаряемой мишени используются главным образом металлы, в то время как получение наноразмерных пленок полуметаллов сравнительно мало исследовано. Из них нанопленки висмута Bi представляют особый интерес как важный объект научных исследований [3–6], в первую очередь, благодаря анизотропии свойств пленок вдоль различных кристаллографических осей и рекордно высоким значениям длины свободного пробега электронов

проводимости. Отметим, что формирование текстуры при осаждении пленок на аморфной подложке (стекле) является редким явлением и заслуживает особого внимания.

Целью данной работы являлось получение и исследование свойств пленок висмута толщиной от 6 до 200 нм на стекле, в частности, их морфология, структура, текстура, оптические и электрические свойства.

Метод получения образцов

Для получения пленок Bi использовалась напылительная система с безмасляным вакуумом ($\sim 10^{-5}$ мм.рт.ст.) и двухступенчатой системой откачки. В качестве мишени использовались гранулы висмута квалификации «ОСЧ», помещенные в алундовый тигель. Испарение осуществлялось сканирующим электронным лучом. Подложка из силикатного полированного стекла предварительно подвергалась плазмохимической очистке в установке «Плазма – 600Т», после этого помещалась в рабочую камеру для отжига при 300°C . Процесс осаждения пленок на подложку регулировался контроллером SQC-310 с кварцевым датчиком толщины пленки в автоматическом режиме, вплоть до достижения заданной толщины. Подробнее методика получения пленок изложена в работе [7].

Березин Владимир Михайлович, профессор, д.ф.-м.н.
Клещев Дмитрий Георгиевич, профессор, д.х.н.
Жеребцов Дмитрий Анатольевич, с.н.с., к.х.н.
Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет).
Россия, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76.
E-mail: berezinvm@susu.ru

Статья поступила в редакцию 6 марта 2019 г.

© Березин В. М., Клещев Д. Г., Жеребцов Д. А., 2019

Методы исследования

Толщину пленок h определяли тремя независимыми методами: по данным кварцевого датчика контроллера SQC-310 (в дальнейшем $h_{\text{кд}}$); а также химического ($h_{\text{хим}}$) и гравиметрического ($h_{\text{гр}}$) анализов. Для этого пленки на стеклянных подложках с известной площадью поверхности были взвешены на весах с погрешностью менее 0,0001 г, далее с поверхности стекла разбавленной царской водкой при 20 °С был смыт слой висмута и проведен анализ его количества в растворе с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Perkin-Elmer Optima 2100 DV. После этого промытые дистиллированной водой стеклянные подложки были вновь взвешены и вычислена потеря массы. Исходя из известной плотности кристаллического висмута ($\rho_g = 9,79 \text{ г/см}^3$) и предположения о плотной структуре пленок была определена их толщина.

Электронномикроскопические исследования проведены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F в режиме вторичных и отраженных электронов. Перед помещением в микроскоп на пленке с помощью иглы создавалась царапина, что приводило к тому, что прилегающие к царапине участки пленки образовывали складки. Пленка висмута имеет слабую адгезию к стеклу, сравнительно мало пластична, что приводит к образованию на краях царапины хрупких осколков пленки. Часть осколков перпендикулярна к плоскости подложки, а часть находится в перевернутом положении. Это позволило исследовать не только лицевую поверхность, но также поперечный скол и обратную сторону пленки, обращенную к стеклу.

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80,

установленного на этом микроскопе. Его результаты не выявили примесей в пленках до уровня выше 0,02 масс. %.

Рентгенофазовый анализ был проведен с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV в диапазоне углов дифракции 2Θ 5–90° на излучении $\text{CuK}\alpha$.

Исследование оптической плотности пленок проводилось на двухлучевом спектрофотометре ультрафиолетового и видимого диапазона спектра Shimadzu UV-3600.

Измерение удельного электрического сопротивления проводилось четырехзондовым методом на переменном токе частотой 50 Гц на установке ИУС-3. Поверхностное сопротивление R_{\square} определялось по известной формуле [1, 7]:

$$R_{\square} = 4,53 (U/I),$$

где U – разность потенциалов между центральными зондами; I – сила тока между крайними зондами; 4,53 – коэффициент пропорциональности для данной измерительной схемы [1].

Результаты и обсуждение

Данные по толщине пленок, полученные разными методами, систематизированы в таблице. Как следует из таблицы, химический и гравиметрический методы дают близкие результаты и согласуются с данными микроскопии, но превышают данные кварцевого датчика приблизительно в 2 раза. Это может быть следствием того, что датчик в рабочей камере находился дальше от тигля с мишенью, чем напыляемые образцы, и регистрировал меньшую толщину. В дальнейшем в качестве наиболее достоверной использовалась толщина $h_{\text{хим}}$, определенная по данным химического анализа.

Таблица

Толщина и свойства пленок висмута, нанесенных при 50 °С

$h_{\text{кд}}$, нм	$h_{\text{хим}}$, нм	$h_{\text{гр}}$, нм	Размер ОКР, нм	Сопротивление пленки R_{\square} , Ом/□	Удельное сопротивление пленки ρ_e , мкОм м	Оптическая плотность пленки, $\lg(I_0/I)$
2,5	5,9	4,4	6,0	–	–	0,25
5	12,6	12,2	11,5	527	2,6	0,59
10	20,6	21,0	22,3	277	2,5	1,10
20	52,3	53,3	47,4	121	2,5	2,23
50	118,0	118,3	76,6	51	2,6	3,35

По данным электронной сканирующей микроскопии все полученные при 50 °С пленки являются сплошными. В дополнение к основ-

ной серии образцов была приготовлена пленка висмута толщиной 200 нм, для которой изображения наиболее детальны (см. рис. 1, а–в).

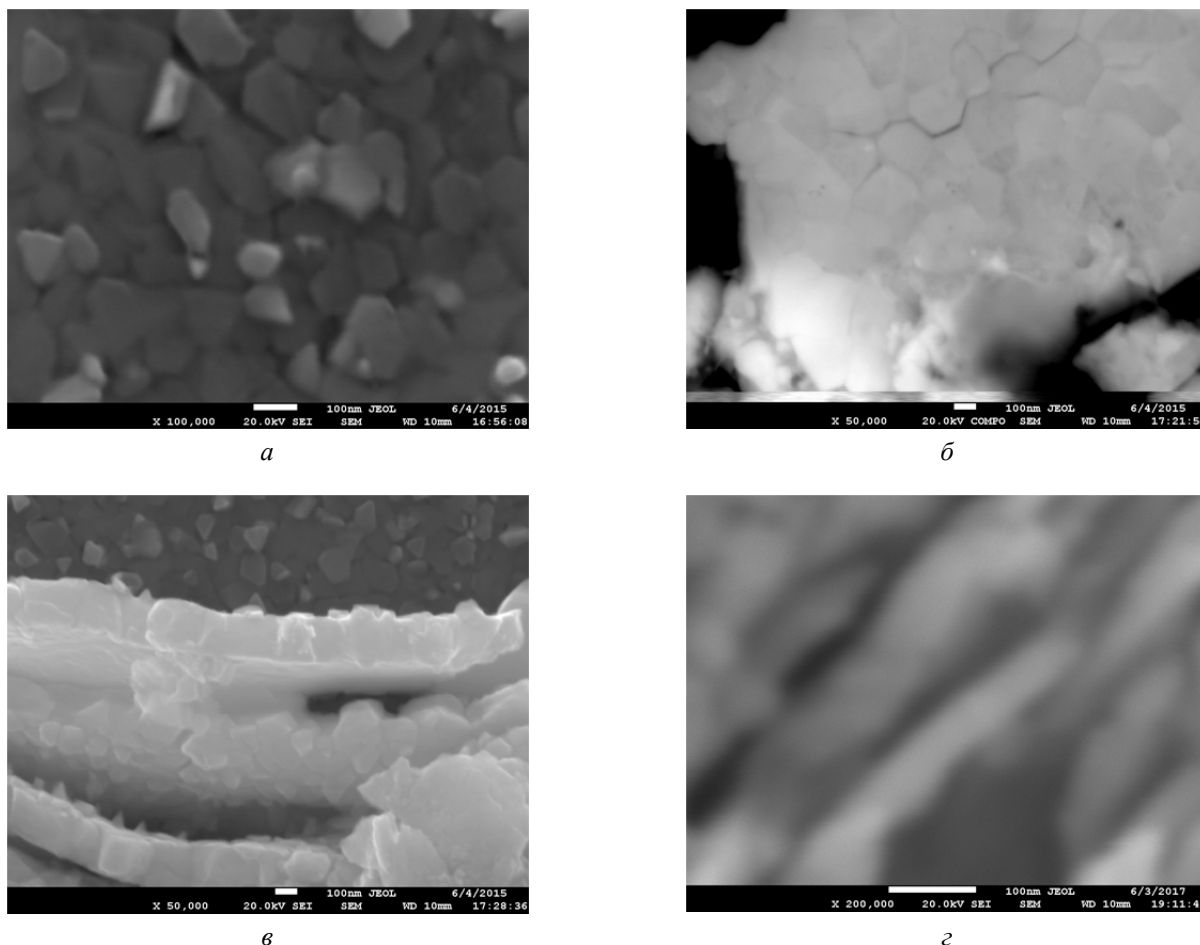


Рис. 1. Морфология внешней поверхности (а), поверхности, обращенной к стеклу (б) и поперечного сечения пленки *Bi* толщиной 200 нм (в), а также поперечного сечения пленки *Bi* толщиной 52,3 нм (г).

На лицевой стороне пленок большинство кристаллов ориентированы так, что их гексагональная грань приблизительно параллельна плоскости подложки. При этом основная часть кристаллов имеет грани либо в форме равно-стороннего треугольника, либо шестигранника с углами, близкими к 120° (рис. 1, а). Обе формы кристаллов соответствуют гексагональной кристаллической решетке висмута. Таким образом, большинство кристаллов в пленке ориентированы так, что их ось симметрии 6 порядка перпендикулярна к поверхности подложки.

Обратная сторона пленок при деформации образовала трещины по границам кристаллов (рис. 1, б). Если лицевая поверхность пленки имеет глубокий рельеф, образованный свободно растущими кристаллами, то обратная сторона настолько же гладкая, насколько

гладка подложка. Прилегающие к стеклу кристаллы висмута образуют монолитную гладкую беспористую пленку, причем размер кристаллов на обратной стороне поверхности в 1,5–2 раза больше, чем на лицевой.

Поперечный скол пленки (рис. 1, в) позволяет заключить, что даже при толщине 200 нм образующие ее кристаллы *Bi* можно считать призмами, начинающимися от поверхности стекла и достигающими свободной поверхности пленки. Высота призмы оказывается приблизительно равной ее поперечному сечению у основания.

Рентгенограммы пленок *Bi* были проиндцированы в гексагональной ячейке с параметрами $a = 4,532$, $c = 11,86$ Å, что согласуется с литературными данными [8]. Особенностью всех рентгенограмм является сильная текстура от плоскостей (001) (рис. 2, а, б). Рефлексы от

других плоскостей отсутствуют. Это согласуется с текстурой, наблюдаемой с помощью электронного микроскопа. Формирование текстуры можно объяснить тем, что при переносе от мишени к подложке атомы висмута успевают сформировать в газовой фазе кластеры, обладающие пластинчатой формой и структурой, близкой к структуре кристалла, так что при контакте с подложкой они ориентируются вдоль ее поверхности. Структура висмута, подобно графиту, отличается выраженной слоистостью, но с гофрированными слоями атомов [8]. При формировании зародышевых кристаллов на стекле, очевидно, кластеры висмута преимущественно образуют слои, параллельные поверхности стекла. Дальнейшее напыление приводит к увеличению высоты призматических кристаллов и лишь изредка – к образованию новых зародышей с другой ориентацией оси c .

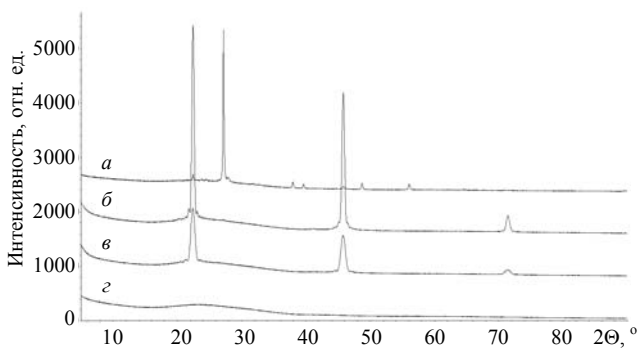
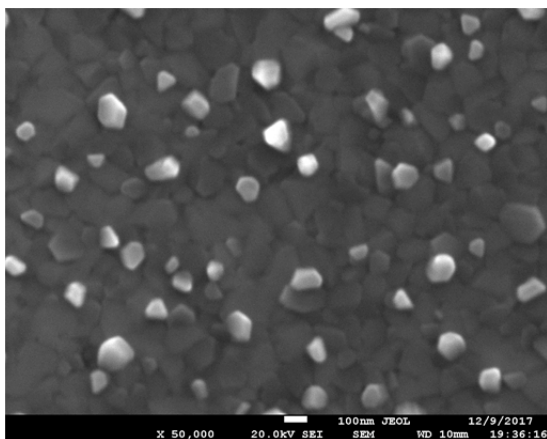
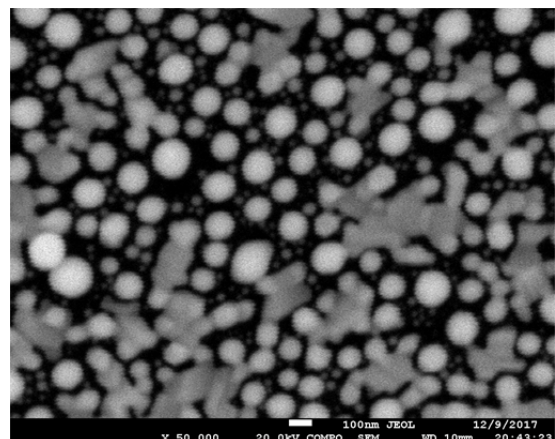


Рис. 2. Рентгенограмма пленки Bi толщиной ~ 50 нм, нанесенной при $300^\circ C$ (а), а также рентгенограммы пленок Bi , нанесенных при $50^\circ C$, толщиной 20,6 нм (б), 12,6 нм (в), и стекла подложки (г).

Анализ рентгенограмм (рис. 2) позволил провести расчет размера области когерентного рассеяния (ОКР) в направлении, перпендикулярном плоскостям (001) по полуширине рентгеновских пиков (таблица). Два варианта расчета: полнопрофильный анализ по Ритвельду и по аппроксимации формы и полуширины пиков приводят к близким результатам. Как следует из зависимости размера ОКР в этом направлении от толщины (таблица), пленки, вплоть до $h \approx 50$ нм, можно считать монокристаллическими. Более толстые пленки имеют ОКР заметно меньше, чем толщина пленки, что свидетельствует о формировании при дальнейшем росте пленки кристаллов висмута, ориентация которых отличается от ориентации кристаллов, выросших на ранних стадиях. Действительно, если для пленок толщиной 6–20 нм свободные грани (111) кристаллов образуют с плоскостью подложки углы не более 10° , то для пленки толщиной 200 нм эти углы достигают 30° (рис. 1, а, рис. 3, а). Возрастание с ростом толщины разупорядочения кристаллов в пленке может быть объяснено тем, что за счет неравномерности скорости роста отдельных кристаллов поверхность пленки становится все более неоднородной по толщине, что вызывает образование большего числа новых зародышей, оседающих из газовой фазы, ориентированных не параллельно плоскости подложки. Тем не менее, даже при толщине пленки 118 нм на рентгенограмме отсутствуют рефлексы от других кристаллических плоскостей, что говорит о сохранении высокой степени текстуры пленок висмута.



а



б

Рис. 3. Морфология поверхности пленки толщиной ~ 50 нм, нанесенной при $100^\circ C$ (а) и $300^\circ C$ (б).

Кроме уменьшения полуширины рентгеновских пиков с ростом толщины пленки можно отметить и рост их интенсивности (рис. 2, а, б), что является следствием увеличения размера ОКР в кристаллографическом направлении (001).

Отметим, что толщина пленки, определенная по данным электронной микроскопии (рис. 1, з), хорошо согласуется с размером ОКР, например, 46 ± 7 и $47,4 \pm 2$ нм соответственно. Это позволяет предложить метод рентгенофазового анализа как быстрый и удобный способ определения толщины тонких (до 50 нм) пленок висмута.

Дополнительно были проведены эксперименты по нанесению пленок при температурах 100, 200 и 300 °С для выявления влияния температуры на размер ОКР. Нанесение пленок толщиной 50 нм при 100 и 200 °С не привело к изменению ОКР. Пленка, нанесенная при температуре 300 °С, превышающей температуру плавления висмута, состоит из отдельных сфероидальных кристаллов (рис. 3, б), а ее рентгенограмма (рис. 2, з) соответствует поликристаллическому висмуту. Это означает, что ориентация кристаллов при кристаллизации из расплавленного состояния оказывается хаотичной, в отличие от пленок, полученных при температурах ниже точки плавления *Vi*. Таким образом, в жидком висмуте отсутствует преимущественная ориентация атомных кластеров вдоль поверхности подложки. Это может служить дополнительным доводом в пользу плоского строения кластеров висмута в газовой фазе.

Измерения электросопротивления показали (см. рис. 4), что поверхностное сопротивление R_{\square} изменяется с ростом толщины пленки в соответствии с известной формулой [1]:

$$R_{\square} = \rho_e/h,$$

где ρ_e – удельное электросопротивление, равное $1,07 \text{ мкОм м}$ [9]; h – толщина пленки.

В таблице приведены экспериментальные значения удельного электросопротивления для образцов пленок различной толщины. Видно, что для исследуемых пленок оно более чем в два раза превышает литературные данные для объемных образцов висмута. Причиной расхождения могут быть малые размеры блоков в пленках, а также размерный эффект,

связанный с рассеиванием электронов проводимости на границах зерен [4].

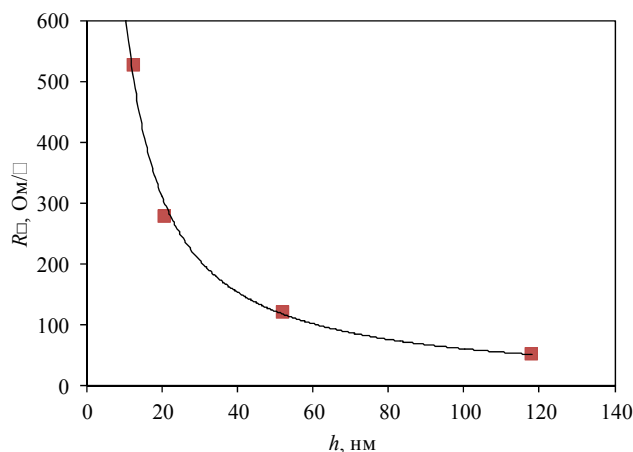


Рис. 4. Электрическое сопротивление R_{\square} пленок *Vi*.

Фотометрические измерения показали монотонное увеличение оптической плотности с ростом толщины пленки (рис. 5), коррелирующее с размером ОКР, определяемым по рентгеновским данным. Тем не менее, для пленок толщиной до 20 нм зависимость оптической плотности от толщины пленки можно считать линейной, что позволяет использовать измерение оптической плотности как метод контроля толщины пленок.

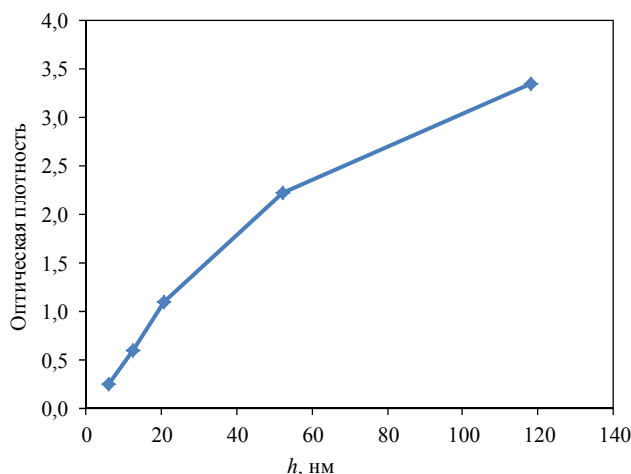


Рис. 5. Оптическая плотность пленок *Vi*.

При проведении исследований тонких пленок висмута выяснилось, что в атмосфере воздуха они сравнительно быстро окисляются, превращаясь в рентгеноаморфный слой оксида висмута. При этом пленки становятся более прозрачными, масса их увеличивается, интенсивность рентгеновских пиков *Vi* на дифрактограмме уменьшается вплоть до полного их

исчезновения. Для полного окисления пленки толщиной 6 нм достаточно 6–7 месяцев. Более толстые пленки набирают массу с такой же скоростью. Тем не менее, химический анализ регистрирует неизменное количество висмута на поверхности подложки, что подтверждает его окисление, а не другие причины изменений, например, испарение.

Заключение

В результате проведенных исследований выявлены особенности формирования пленок Bi на стекле толщиной от 6 до 200 нм. Показано, что до толщины ~ 50 нм пленки обладают особенно высокой степенью упорядоченности текстуры и ориентированы так, что гексагональная плоскость (001) параллельна подложке. При больших толщинах возрастают углы разориентации блоков относительно плоскости подложки.

Работа выполнена при поддержке
Правительства РФ
(Постановление № 211 от 16.03.2013 г.),
соглашение № 02.A03.21.0011

и Министерства образования и науки РФ в рамках ГЗ № 4.5749.2017/7.8. Рентгенофазовый анализ, а также электронномикроскопические исследования проведены в научно-образовательном центре "Нанотехнологии" ЮУрГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Справочник в 2^х томах. – М.: Советское радио, 1977. [L. Meissel and R. Glang (eds.), Handbook of Thin Film Technology (McGraw-Hill, New York, 1970)].
2. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979.
3. Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1219.
4. Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А. // ФТТ. 2014. Т. 48. Вып. 5. С. 648.
5. Гоник М. А. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 148.
6. Ильин А. И., Дубонас С. В., Черных А. В. // Материалы электронной техники. Известия ВУЗов. 2010. № 1. С. 63.
7. Троицкий А. А., Березин В. М., Лукашев В. С. // Вестник Южно-Уральского государственного ун-та. Математика. Механика. Физика. 2012. Т. 7. № 34. С. 130.
8. Cucka P., Barrett C. S. // Acta Crystallogr. 1962. Vol. 15. P. 865.
9. Прохоров А. М. (ред.) Физическая энциклопедия. Т. 1. – М. Советская энциклопедия, 1988.

PACS: 73.50.-h, 73.61.At, 78.20.-e

Features of the formation of bismuth nanofilms on glass by electron beam spraying

V. M. Berezin, D. G. Kleschev, and D. A. Zherebtsov

South Ural State University
76 Lenina av., Chelyabinsk, 454080, Russia
E-mail: berezinvm@susu.ru

Received March 6, 2019

Bismuth films with a thickness of 6 to 200 nm on glass slides were deposited by electron beam evaporation and their morphology, structure, texture, optical and electrical properties were investigated. It is established that for all samples self-organization of bismuth nanocrystals takes place as a texture in which the densest atomic planes of the crystals are oriented parallel to the glass surface.

Keywords: thin films, texture, electrical conductivity, optical density.

REFERENCES

1. L. Meissel and R. Glang (eds.), *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill, New York, 1970; Sovetskoe radio, Moscow, 1977).
2. Y. F. Komnik, *Physics of Metal Films* (Atomizdat, Moscow, 1979) [in Russian].
3. V. M. Grabov, E. V. Demidov, and V. A. Komarov, *Phys. Solid State* **52** (6), 1219 (2010).
4. V. M. Grabov, E. V. Demidov, and V. A. Komarov, *Phys. Solid State* **48** (5), 648 (2014).
5. M. A. Gonik, *Neorgan. Materialy* **51** (2), 148 (2015).
6. A. I. Il'in, S. V. Dubonas, and A. V. Chernyh, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz., Materialy elektronnoi tekhniki?* No. 1, 63 (2010).
7. A. A. Troitskii, V. M. Berezin, and V. S. Lukashev, *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika. Mehanika. Fizika* **7** (34), 130 (2012).
8. P. Cucka and C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **15**, 865 (1962).
9. A. M. Prokhorov (ed.), *Physical Encyclopedia. Vol. 1* (Sovetskaya Entsiklopedia, Moscow, 1988) [in Russian].