

УДК 538.911

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ

© 2019 г. Д. Ю. Матвеев\*

*Астраханский государственный университет, 414056 Астрахань, Россия*

*\*E-mail: Danila200586@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.11.2018 г.

После доработки 18.01.2019 г.

Принята к публикации 28.01.2019 г.

В работе исследуется влияние степени легирования на структурные характеристики (средние размеры зерен и фигур роста) пленок висмута, легированного теллуром, в диапазоне концентраций 0.005–0.15 ат. % Те и толщин 0.3–0.7 мкм. Толщину пленок измеряли с использованием метода многолучевой оптической интерферометрии. Количество теллура в пленке считалось равным количеству теллура в исходном монокристалле висмута с заранее известной концентрацией теллура. Дополнительный контроль содержания теллура в исходном кристалле производился с использованием времяпролетного масс спектрометра “ЛЮМАС-30”. Для определения средних размеров зерен и фигур роста использовалась технология, разработанная Е. В. Демидовым. В рамках проведенных исследований, установлено, что увеличение степени легирования теллуром в пленках висмута приводит к существенному уменьшению фигур роста. Слабое влияние отжига на размеры зерен пленок висмута, легированного теллуром, указывает на их высокую временную стабильность структуры.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, примесь, висмут, теллур, фигуры роста, размер зерен, атомно-силовая микроскопия.

**DOI:** 10.1134/S102809601911013X

### ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства пленок висмута в значительной степени зависят от их кристаллической структуры, которая в свою очередь, определяется технологическими режимами получения тонких пленок [1–3]. Варьирование технологических режимов позволяет получать пленки висмута со структурой от мелкодисперсной поликристаллической до совершенной монокристаллической [4–6].

К основным структурным факторам, определяющим качество структуры поверхности пленок висмута [7–9], относят средний размер зерен и средний размер фигур роста. Изменение этих структурных факторов в зависимости от технологических режимов изучено в работах [5, 6, 10].

Другим способом изменения свойств вещества является его легирование.

Исследованию пленок висмута, легированного теллуром, посвящено относительно небольшое количество работ [11–13]. В этих работах на основе модели Маядаса–Шацкеса [14] и структурных исследований показано, что средний размер зерен слабо меняется по логарифмическому закону с ростом толщины пленок висмута при легировании теллуром [12, 13]. Однако более подробная информация о влиянии примеси теллура на

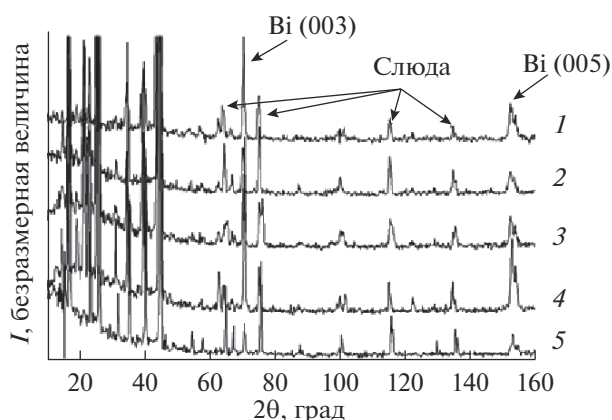
структурные характеристики пленок висмута в литературе нами не была найдена.

В настоящей работе впервые представляются результаты экспериментального исследования структуры поверхности пленок висмута, легированного теллуром, полученных методом термического испарения в вакууме [5, 6, 15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки висмута, легированного теллуром, получали методом дискретного термического испарения в вакууме порядка  $2 \times 10^{-3}$  Па на подложку из слюды (мусковит). Напыляемое вещество поступало на испаритель в виде гранул диаметром 1–3 мм, которые мгновенно испарялись. Для обеспечения равномерной подачи гранул на испаритель использовался вибробункер с желобом, расположенный в рабочем объеме установки.

Скорость осаждения пленки в процессе ее получения определялась особенностями дискретного напыления и составляла примерно 10 нм/с. Использование дискретного метода обусловлено большим различием давления паров висмута и теллура при температуре испарения висмута. В результате одновременных дискретных испарений поток пара имел однородный состав, кото-



**Рис. 1.** Рентгенограммы блочных пленок висмута, легированного теллуром и чистого висмута: 1 – 0.150, 2 – 0.075, 3 – 0.010, 4 – 0.005 ат. % Те, 5 – чистый Вi. Толщина пленок 0.7 мкм.

рый совпадал с составом исходного вещества, что обеспечивало получение однородных пленок заданного состава.

С целью улучшения кристаллической структуры осаждение пленок висмута, легированного теллуром, при вакуумном напылении производилось при технологических параметрах, оптимальных для получения пленок чистого висмута: скорость осаждения 10 нм/с, температура подложки 120°C, отжиг при температуре 240°C продолжительностью 30 мин [5, 15]. В качестве исходного материала использовался кристалл висмута с соответствующей концентрацией примеси теллура.

Исследование структуры полученных пленок висмута, легированного теллуром, проводилось с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Метод вращения кристалла на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с антикатодом из меди по схеме сканирования  $\theta$ – $2\theta$  был применен для исследования кристаллографической структуры пленок.

Разработанная Демидовым Е.В. технология выявления межзеренных границ, определения среднего размера зерна и среднего размера фигуры роста на поверхности пленок чистого висмута [15] применялась в настоящей работе к пленкам висмута, легированного теллуром. Выявление межзеренных границ проводилось декорированием с помощью естественного оксидирования с последующим исследованием на АСМ. Размеры кристаллитов  $D$  были определены следующим образом. На скане размером не менее  $30 \times 30$  мкм определялось количество границ  $N_i$ , пересекающих отрезок длиной  $L_i$ , равный длине скана. После чего вычислялась величина  $D_i = L_i/N_i$ . Значение  $D_i$  определялось для 20 отрезков в направле-

нии  $X$  и 20 отрезков в направлении  $Y$ , отрезки выбирались через равное расстояние. Размер кристаллита  $D$  определялся как среднее арифметическое  $D_i$ . Все данные были занесены в программу Excel, где производились необходимые расчеты. Относительная ошибка определения  $D$  для всех сканов составляла около 20%. Определение взаимной ориентации кристаллитов производилось по ориентации фигур роста, выявленных методом АСМ.

Размеры фигур роста определялись в программе Nova, разработанной компанией MT-MDT. Для каждой фигуры роста из каждой ее вершины опускалась высота к противоположной стороне треугольника, затем значения усреднялись. Относительная ошибка определения размеров фигур роста для каждой пленки составляла не более 20%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности  $I$  рентгенограмм блочных пленок висмута с различным содержанием теллура (1 – 0.150, 2 – 0.075, 3 – 0.010, 4 – 0.005 ат. % Те) от угла сканирования  $2\theta$ . На рисунке также приведена рентгенограмма (5) пленки чистого висмута. Учитывая то, что пленки висмута нанесены на кристаллическую подложку, на всех дифрактограммах присутствуют кроме максимумов от висмута максимумы от подложки из слюды. Рентгеноструктурное исследование пленок висмута, легированного теллуром, показало, что все они имеют кристаллографическую ориентацию, соответствующую положению плоскости (111) в кристаллитах параллельно плоскости подложки (рис. 1). Во всех пленках формировалась текстура типа (00b), (b – порядок дифракционного максимума) т.е. базисные плоскости ориентировались преимущественно параллельно плоскости подложки. Если представить элементарную ячейку висмута в виде ромбоэдра, напоминающего слегка деформированный куб, то в такой ячейке ось  $C_3$  [111] будет направлена по нормали к плоскости (111). Это значит, что полученные рентгенограммы блочных пленок висмута, легированного теллуром, соответствуют рентгенограмме от тригональной плоскости (111) монокристалла висмута [2]. Малая полуширина дифракционных максимумов и степень разрешения пика при значении  $2\theta = 153^\circ$  указывает на высокое совершенство получаемых блочных пленок.

С увеличением степени легирования порядки дифракционных максимумов не изменяют своего положения относительно угла дифракции. Это говорит о том, что примесь теллура не оказывает влияния на межплоскостное расстояние в висмуте, а, следовательно, не изменяет параметра его решетки.

Наличие треугольной формы фигур роста, выявленных методом АСМ, также указывает на па-

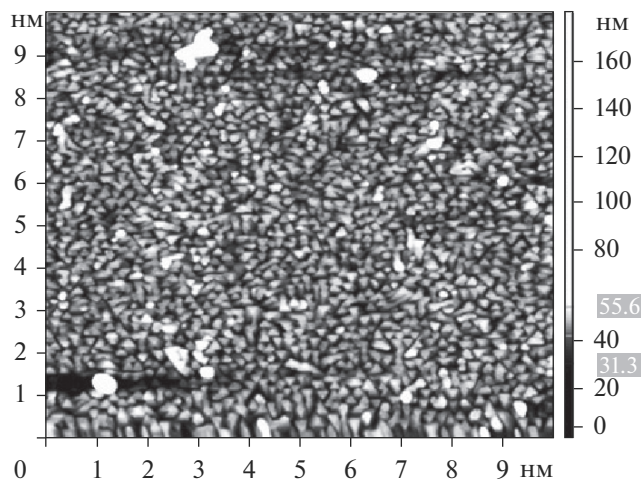


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности легированной пленки висмута.

раллельную ориентацию плоскости (111) пленки относительно подложки [16].

Фигуры роста имеют противоположную ориентацию одной из вершин треугольника, что соответствует противоположным направлениям бинарной оси  $C_2$  в соседних кристаллитах (рис. 2).

В процессе исследований было установлено, что введение примеси теллура не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру пленок висмута, но приводит к изменению размеров зерен и фигур роста.

На рис. 3, 4 приведены зависимости средних размеров зерен и средних размеров фигур роста в плоскости пленки от концентрации примеси теллура для пленок толщиной 0.3 (сплошная линия) и 0.7 мкм (пунктирная линия), соответственно. Кроме того, на рис. 3, 4 приведены абсолютные погрешности измерения размеров зерен и фигур роста для каждой концентрации примеси теллура.

Как следует из рис. 3, размеры зерен в пленках висмута, легированного теллуром, подвергнутых отжигу, меньше по сравнению с пленками нелегированного висмута, полученными при тех же технологических параметрах и подвергнутых аналогичному отжигу, но соизмеримы с размерами зерен пленок чистого висмута на слюде, которые отжигу не подвергались [1, 2].

Меньший размер зерен в пленках висмута, легированных теллуром, полученных методом термического испарения в вакууме и подвергнутых отжигу, вероятно, обусловлен ослаблением процесса рекристаллизации во время отжига при добавлении в пленку теллура. Кроме того, как следует из рис. 3 (исследования структуры), средний размер зерен в пленках висмута, легированного теллуром, подвергнутых отжигу, незначительно

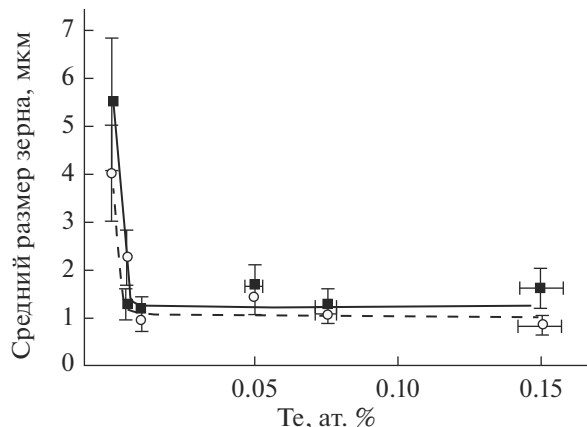


Рис. 3. Изменение средних размеров зерен в плоскости подложки в зависимости от концентрации примеси теллура для разных толщин пленок: сплошная линия – 700 нм, пунктирная линия – 300 нм.

зависит от толщины по сравнению с пленками чистого висмута. Этот вывод хорошо согласуется с работами Дилнера и Шнеле [12, 13]. Слабое влияние отжига на размеры зерен пленок висмута, легированного теллуром, указывает на их высокую временную стабильность структуры.

В пленках висмута, легированного теллуром, наблюдается существенное уменьшение размеров фигур роста при увеличении концентрации теллура, по сравнению с фигурами роста в пленках чистого висмута [15, 16]. Можно предположить, что уменьшение размеров фигур роста при добавлении в пленку теллура обусловлено уменьшением миграционной способности атомов висмута по поверхности пленки в связи с присутствием атомов теллура (рис. 4).

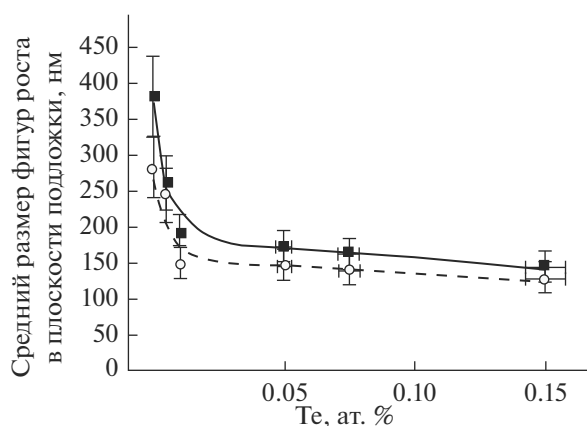


Рис. 4. Изменение средних размеров фигур роста в плоскости подложки в зависимости от концентрации примеси теллура для разных толщин пленок: сплошная линия – 700 нм, пунктирная линия – 300 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из проведенных исследований, разработанная Демидовым Е.В. технология, описанная в работе [15], предоставляет возможность с высокой степенью точности рассчитать средние размеры зерен и фигур роста в плоскости пленок висмута, легированного теллуром. В результате комплексного целенаправленного исследования выявлено незначительное влияние отжига на размеры зерен пленок висмута, легированного теллуром, что указывает на высокую временную стабильность их структуры.

Увеличение степени легирования теллуром в пленках Вi приводит к существенному уменьшению фигур роста и размера зерен в сравнении с пленками чистого висмута (рис. 3, 4). Наличие высокой временной стабильности структуры пленок висмута, легированного теллуром, открывает перспективы их использования в элементах измерительных систем с фиксированной концентрацией электронов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Владимиру Миновичу Грабову, доктору физико-математических наук, профессору кафедры общей и экспериментальной физики “Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена”, а также Владимиру Алексеевичу Комарову, доценту кафедры общей и экспериментальной физики, которые принимали активное участие в обсуждении научных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. и др. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 95. С.105.
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 7. С. 1312.
3. Grabov V.M., Demidov E.V., Ivanova E.K. et al. // Technical physics. 2017. V. 62. № 7. P. 1087. <https://doi.org/10.1134/S1063784217070039>
4. Demidov E.V., Grabov V.M., Komarov V.A. et al. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. № 3. P. 457. <https://doi.org/10.1134/S106378341803006X>
5. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 800.
6. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В. и др. // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 22.
7. Heremans J, Morelli D.T., Partin D.L. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 15. P. 10280. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.10280>
8. Partin D.L., Heremans J., Morelli D.T. et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 6. P. 3818. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3818>
9. Rosario M.M., Liu Y. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 9. P. 094506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094506>
10. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон исслед. 2011. № 2. С. 81.
11. Grabov V.M., Demidov E.V., Komarov V.A. et al. // Semiconductors. 2014. V. 48. № 5. P. 630. <https://doi.org/10.1134/S106378261405008X>
12. Schnelle W., Dillner U. // Phys. Stat. Sol. A. 1989. V. 115. № 2. P. 505.
13. Dillner U., Schnelle W. // Phys. Stat. Sol. A. 1989. V. 116. № 1. P. 337.
14. Mayadas A.F., Shatzkes M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. № 4. P. 1382.
15. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 6. С. 1219.
16. Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Демидов Е.В. и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2013. Т. 83. № 1. С. 113.

## Surface Structure Peculiarities of Doped with Tellurium Bismuth Films

D. Yu. Matveev

The influence of the doping degree on the structural characteristics (average grain sizes and average growth figures) of bismuth films doped with tellurium in the concentration range 0.005–0.15 at. % Te and the thickness range 0.3–0.7  $\mu\text{m}$  is studied at present article. Thickness measurement of the investigated films was carried out using the method of multi-beam optical interferometry. The amount of tellurium in the film was set by using bismuth crystals with a previously known tellurium concentration in monocrystal. An additional control of the tellurium content in the original crystal was carried out using the time-of-flight mass spectrometer “LYUMAS-30”. To determine the average size of grains and growth figures, the author used the technology developed by E.V. Demidov. Within the framework of the conducted studies author has established that an increasing of the doping degree with tellurium in bismuth films leads to a significant decreasing of the growth figures. The weak influence of annealing on the crystallite size of bismuth films doped with tellurium indicates their high temporal stability of the structure.

**Keywords:** thin films, impurity, bismuth, tellurium, growth figure, grain size, AFM.