КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 6, с. 1037–1043

НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА

УДК 666.798.2; 669.018.95

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР Bi НА ПОДЛОЖКАХ Si МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ

© 2024 г. Г. Н. Кожемякин[1,*], С. А. Кийко[1], А. В. Кийко[1], В. В. Артемов[2], И. С. Волчков[2]

[1] *Луганский государственный университет им. Владимира Даля, Луганск, Россия*

[2] *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия*

** E-mail: genakozhemyakin@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2024 г.
После доработки 09.08.2024 г.
Принята к публикации 09.08.2024 г.

Низкоразмерные структуры висмута получены на подложках Si(110) методом термического испарения в атмосфере аргона при времени осаждения 10–20 с. Размеры и плотность распределения нано- и микрокристаллов Bi определены с помощью компьютерной обработки электронных микрофотографий. Плотность нанокристаллов в 85–260 раз превышала плотность микрокристаллов. Увеличение времени осаждения Bi до 20 с способствовало снижению плотности нанокристаллов более чем в 2 раза при увеличении их размеров. С помощью рентгеноструктурного анализа выявлены оксидные слои на поверхности наноструктур Bi и подложках Si. Установлены уменьшение размеров нанокристаллов Bi и увеличение их плотности на подложках Si в сравнении с таковыми на подложках стеклоуглерода.

DOI: 10.31857/S0023476124060145, **EDN:** YGMMRM

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к наноструктурам металлов обусловлен открытием в них новых электрофизических, магнитных и оптических свойств. Особый научный интерес представляют полуметаллы топологических изоляторов, которые в определенных условиях обладают поверхностной проводимостью. Полуметалл Bi является 3D-топологическим изолятором с оригинальными электрофизическими свойствами, которые могут быть обнаружены и в наноструктурах [1–4]. Например, был предсказан и экспериментально подтвержден переход полуметалл–полупроводник в нанопроволоках Bi диаметром менее 50 нм и в пленках Bi толщиной менее 50 нм [5–9]. Тонкие пленки Bi в зависимости от ориентации и толщины имели зонную структуру, которая соответствовала значениям от узкозонных полупроводников до полуметаллов и даже металлов [10]. Наночастицы Bi проявляют свойства поверхностного плазмонного резонанса и фотокаталитической активности в ближнем ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн [11]. Обнаруженное влияние температуры на оптический отклик встроенных в германатное стекло наночастиц Bi обеспечивает применение этих стекол для изготовления селективных по длине волны термооптических модуляторов и фильтров [12]. Разработаны широкополосные оптические поглотители на основе нанодисков Bi, поглощающие более 90% солнечного излучения в видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн [13, 14]. Численное моделирование оптического отклика наносфер Bi диаметром 20–50 нм, внедренных в диэлектрическую матрицу, определило их применение для переключаемых оптических фильтров ближнего УФ-диапазона [15].

Поверхностные электронные состояния эпитаксиальных пленок Bi толщиной 1–5 нм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(111), изучены с помощью фотоэмиссии с угловым разрешением при комнатной температуре [16]. Наличие поверхностных электронных состояний в таких пленках свидетельствует о возможном обнаружении новых свойств и использовании таких пленок Bi в качестве 2D-структур [17–19].

Интерес к изучению свойств наноструктур висмута способствовал разработке методов их получения. Монокристаллические нанопроволоки и наносферы висмута были получены восстановлением висмутата натрия [20]. С помощью твердофазной реакции между порошками $BiCl_3$ и KBH_4 получены наночастицы Bi размером 30–80 нм [21]. Использование в течение 12 ч при температуре

150°C порошка Fe в качестве восстановителя $BiCl_3$ обеспечило формирование нанопроволок Bi в форме цветка одуванчика [22]. Наночастицы Bi сферической формы получены на стеклоуглеродных подложках методом термического испарения расплава в атмосфере Ar [23].

Особенности зонной структуры Bi и энергетического спектра носителей заряда представляют интерес для дальнейших исследований. К таким особенностям относятся сильное спин-орбитальное взаимодействие и наличие топологических фаз [24]. Экспериментально изученная одномерная зонная структура в 1D-структурах Bi на подложке Si(111) свидетельствует о сильной спин-орбитальной связи [25]. Поверхностные состояния низкоразмерных структур Bi, как правило, зависят от материала подложки. Поэтому получение наночастиц Bi на подложках способствует поиску их перспективных свойств для создания новых приборов. В этой связи представляет интерес исследование условий получения наночастиц Bi на полупроводниковых подложках для практического применения в электронных приборах.

Цель данной работы – изучение условий формирования наночастиц Bi на подложках монокристаллического Si, полученных методом термического испарения. Осаждение наноструктур Bi на подложках Si будет способствовать получению достоверной информации для разработки и производства новых приборов нанофотоники.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Частицы Bi осаждали на подложках монокристаллического Si(110) *n*-типа размером $3 \times 12 \times 0.715$ мм^3. Кристаллический Bi чистотой 6N предварительно подвергали капельной очистке в вакууме с последующей направленной кристаллизацией, что обеспечивало устранение поверхностной оксидной пленки [26].

Испарение Bi из расплава массой ~1 г, помещенного в кварцевый тигель диаметром 30 мм, проводили при температуре 378°C и давлении 40×10^3 Па в атмосфере высокочистого Ar. Кварцевый тигель с расплавом был закрыт танталовой крышкой с одним отверстием прямоугольной формы размером 3×12 мм^2, которое ориентировано радиально большей стороной. Расстояние от центра тигля до ближнего торца отверстия составляло 10 мм. Танталовый диск диаметром 30 мм был закреплен соосно с тиглем на вращающемся штоке и имел четыре прямоугольных отверстия размером 2×10 мм^2, радиально ориентированных подобно отверстию в крышке тигля и расположенных под углом 90° друг к другу. Три подложки Si(110) и одну кварцевую фиксировали на верхней поверхности танталового диска. Начало испарения Bi определяли визуально по изменению прозрачности кварцевой подложки. Осаждение частиц Bi на кремниевые подложки проводили в течение 10, 15 и 20 с.

Изображения распределения нано- и микрокристаллов Bi на подложках Si получены методом сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) на приборе Jeol JSM 7401F с использованием режима торможения первичного пучка Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 кВ. Представленные СЭМ-измерения наночастиц Bi носят оценочный характер. Это связано с высокой относительной погрешностью, которая может достигать 20% для полученного диапазона размеров кристаллов Bi. Рентгеноструктурный анализ наноструктур Bi проводили на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α-излучения, $\lambda = 1.54056$ Å. Съемку проводили в геометрии Брэгга–Брентано при комнатной температуре. Расшифровку дифрактограмм выполняли с помощью программы HighScore Plus с использованием кристаллографической базы данных ICSD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На подложках монокристаллического Si конденсировались сферические, кубические, треугольные, пирамидальные и многогранные нанокристаллы Bi (рис. 1а). Также наблюдались нанопроволоки с овальными торцами и различной ориентацией. Ромбоэдрическая форма некоторых нанокристаллов Bi была подобна его элементарной ячейке (рис. 1б). На рис. 1а видны микрокристаллы Bi, состоящие из нескольких нанокристаллов и имеющие сложную конфигурацию. Их формирование могло происходить на дефектах поверхности подложки Si(110), как правило, скоплении дислокаций.

Дифрактограмма образца с конденсированными нанокристаллами при времени осаждения 20 с свидетельствует о наличии Bi, оксидов Bi_2O_3 и SiO_2 и их ориентации на поверхности подложки Si(110) (рис. 2). Вероятно, оксиды на поверхности подложек образовались вследствие атмосферного воздействия при их хранении.

Наноструктуры Bi изучали по СЭМ-изображениям с помощью специально разработанной программы, позволяющей определить размеры и коэффициенты формы нано- и микрокристаллов Bi. Коэффициент формы $k_ф = \frac{p^2}{4\pi S}$, равный отношению квадрата периметра p наночастицы к ее площади S, характеризует отклонение ее формы от сферической. Компьютерная обработка СЭМ-изображений заключалась в линейном расширении шкалы яркости с целью повышения контрастности, медианной фильтрации для подавления цифрового шума и бинаризации по методу Оцу [27].

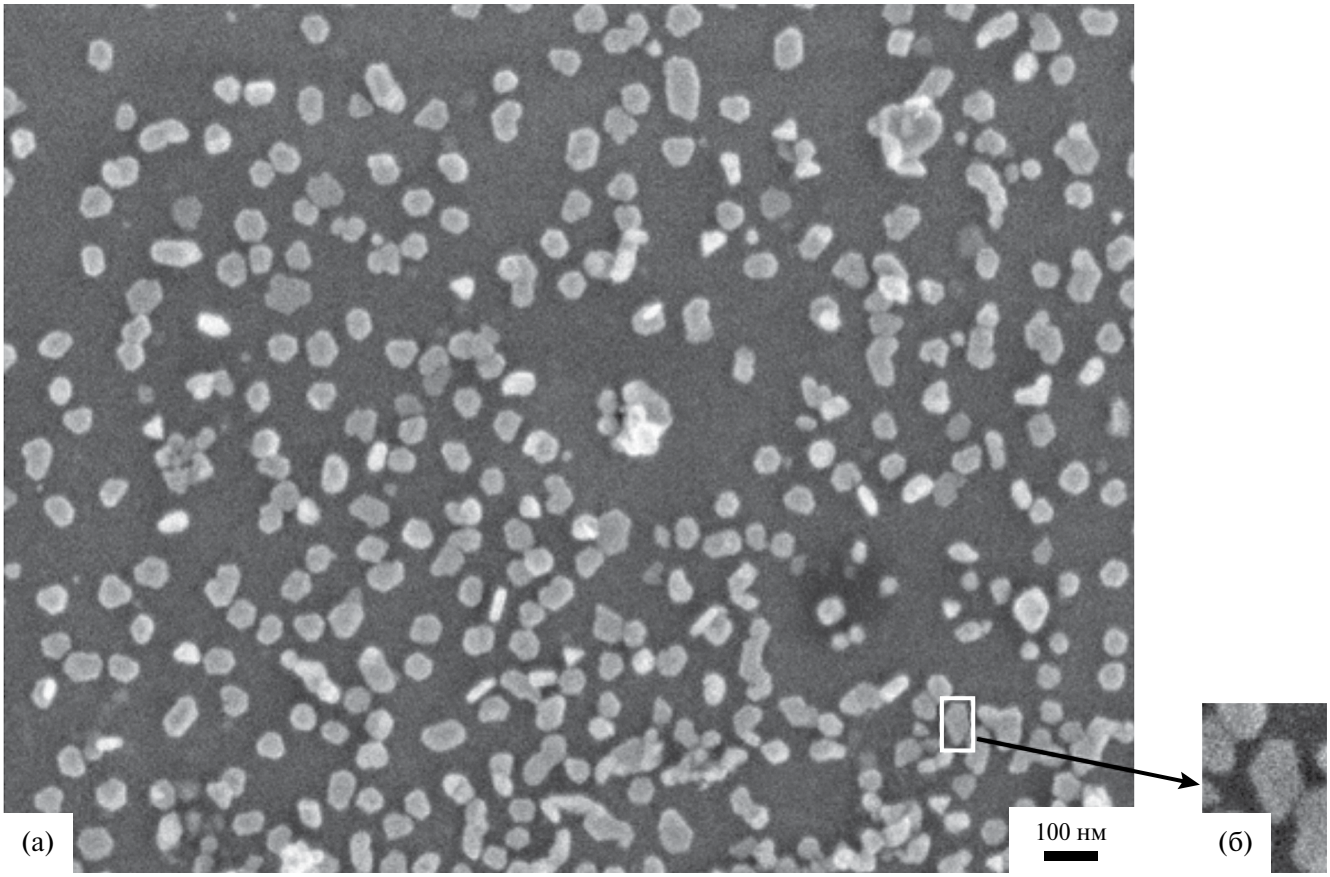

Рис. 1. СЭМ-изображение нано- и микрокристаллов Bi на подложке Si(110) при времени осаждения 15 с (а); нанокристалл Bi ромбоэдрической формы (б).

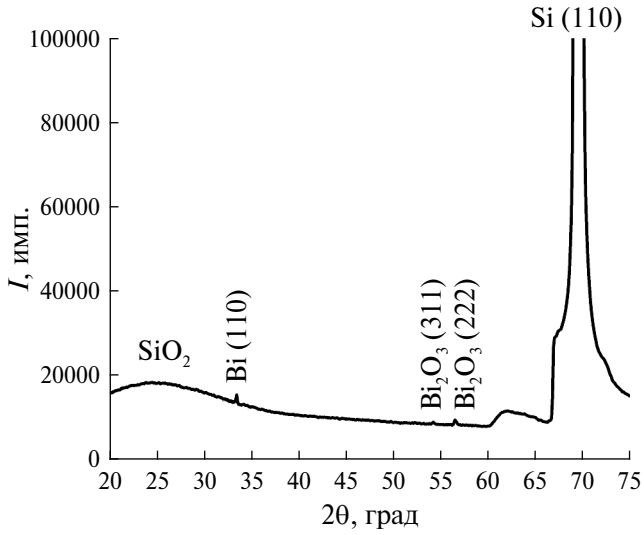

Рис. 2. Дифрактограмма нано- и микрокристаллов Bi при времени осаждения 20 с.

Это позволило выделить четкие контуры нано- и микрокристаллов Bi для определения их размеров и коэффициентов формы. Полученные результаты использовали для построения гистограмм распределения нано- и микрокристаллов Bi по размерам и коэффициентам формы на поверхности образцов.

При времени осаждения 10 с количество нанокристаллов Bi размером менее 30 нм было наибольшим и составляло 85%, а свыше 50 нм – только ~4% (рис. 3а). Средний размер нанокристаллов Bi при этом составил 18 нм. Плотность нанокристаллов Bi, соответствующая их количеству на 1 см^2 поверхности подложки, в 260 раз превышала плотность микрокристаллов и составила 2.76×10^{10} см$^{-2}$. Количество микрокристаллов размером 100–140 нм достигало 87% от их общего числа при среднем размере ~124 нм (рис. 3б).

Увеличение времени осаждения до 15 с не изменило количества нанокристаллов Bi размером от 10 до 30 нм. При этом количество нанокристаллов Bi размером свыше 50 нм возросло в 2.5 раза (рис. 3в). Средний размер нанокристаллов увеличился до 19 нм, а средний размер микрокристаллов уменьшился до 122 нм. Отметим, что при данных условиях осаждения плотность нанокристаллов на поверхности подложки Si(110) уменьшилась на 33%, а плотность микрокристаллов увеличилась на 92% (рис. 3г).

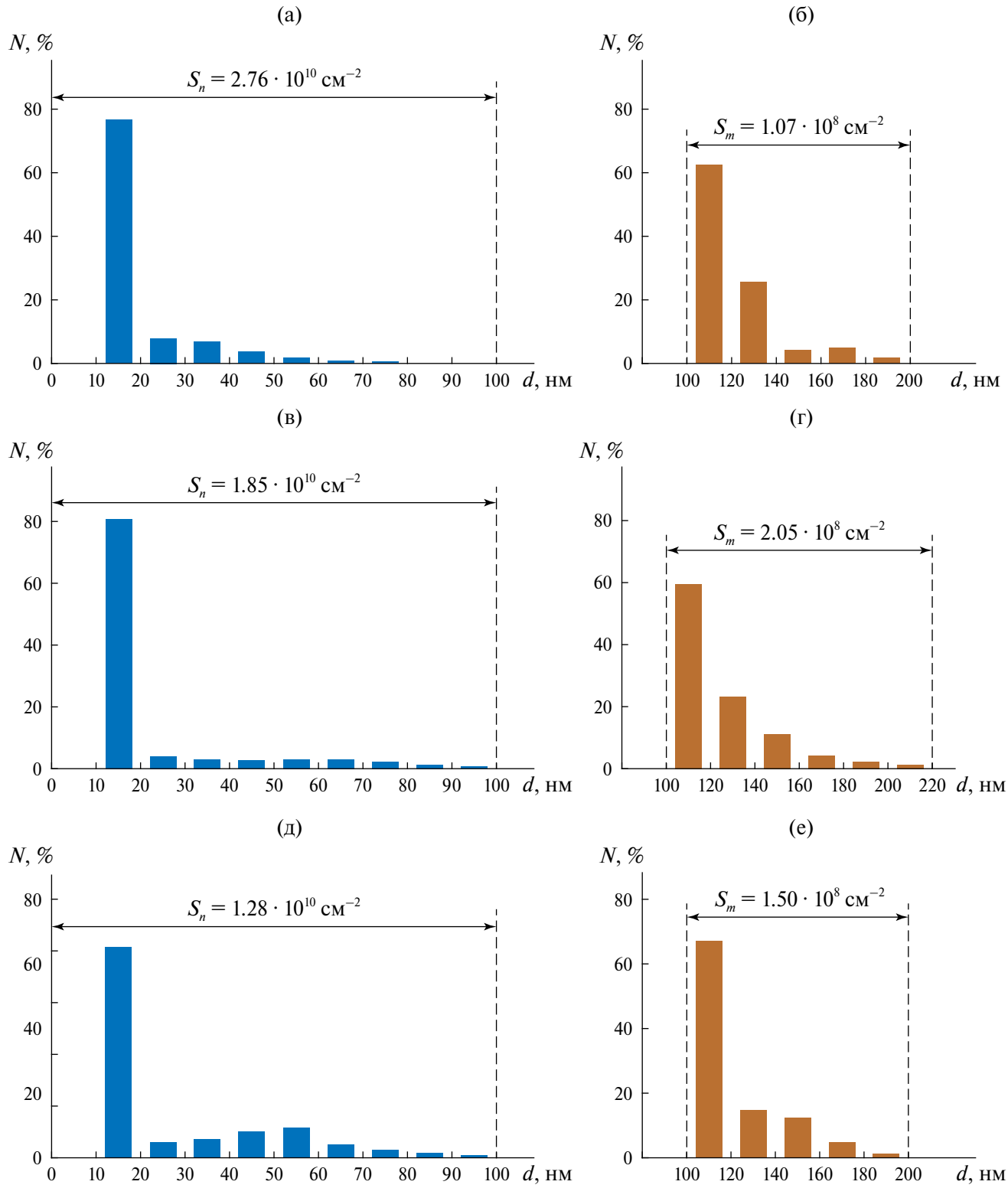

Рис. 3. Относительное количество (N) нано- и микрокристаллов Bi при времени осаждения: а, б – 10, в, г – 15, д, е – 20 с.

Осаждение Bi в течение 20 с способствовало уменьшению количества нанокристаллов размером менее 30 нм на 18% и увеличению их количества с размерами свыше 40 нм в 3.2 раза (рис. 3д). Средний размер нанокристаллов Bi увеличился до 25 нм. Количество микрокристаллов Bi размером до 140 нм снизилось на 7% (рис. 3е). Эти условия обеспечили снижение плотности нанокристаллов

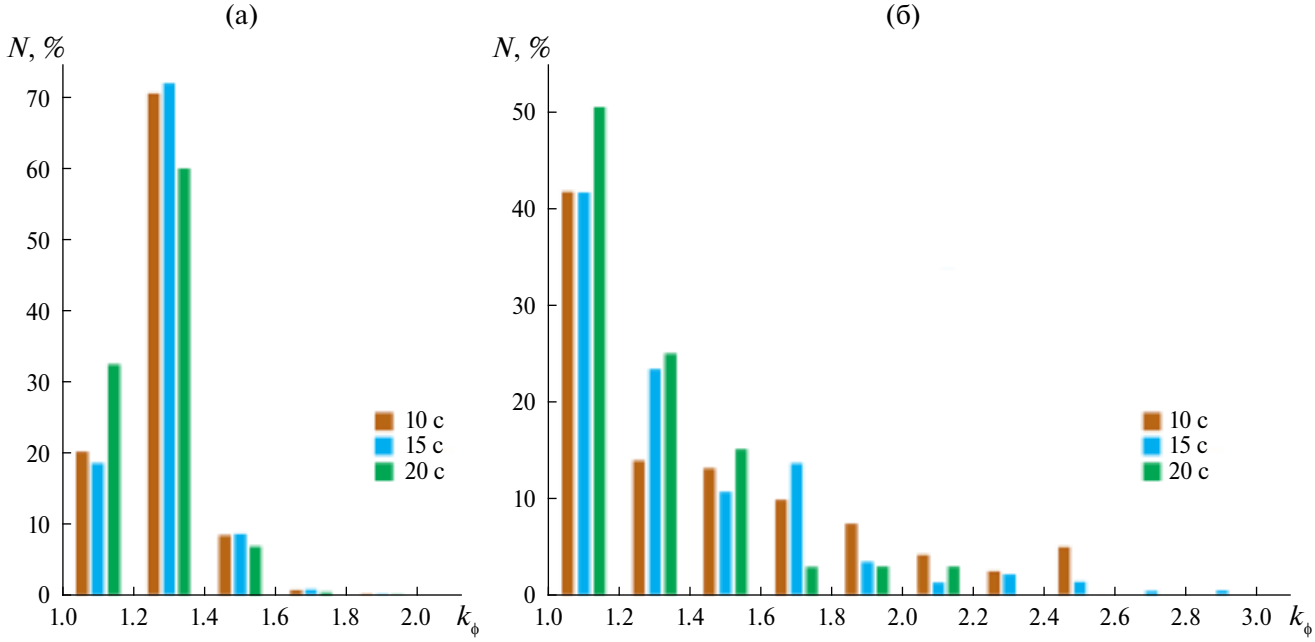

Рис. 4. Зависимость относительного количества (N) нанокристаллов (а) и микрокристаллов (б) Bi от коэффициента формы $k_ф$.

более чем в 2 раза при увеличении плотности микрокристаллов на 41%. Время осаждения Bi практически не повлияло на средний размер микрокристаллов – 121–124 нм. В результате отметим, что увеличение времени осаждения Bi до 20 с обеспечило увеличение плотности микрокристаллов на поверхности подложки при уменьшении плотности и увеличении размеров нанокристаллов.

Так как идеально сферические нано- и микрокристаллы не были обнаружены, то кристаллы с $k_ф < 1.2$ определяли как сферические. Превышение этого значения соответствовало другим формам нанокристаллов Bi.

При времени осаждения 10 с было сформировано 20% сферических нанокристаллов Bi с $k_ф \leqslant 1.2$, около 70% нанокристаллов других форм с $1.2 < k_ф \leqslant 1.4$ и 8% нанопроволок с $1.4 < k_ф \leqslant 1.6$ (рис. 4а). С увеличением времени осаждения Bi до 20 с количество сферических нанокристаллов увеличилось на 61%, а количество нанокристаллов других форм и нанопроволок уменьшилось на 15 и 17% соответственно.

Количество сферических микрокристаллов Bi при времени осаждения 10 и 15 с было одинаковым и составило 42% от их общего числа. Однако с увеличением времени осаждения Bi до 20 с количество микрокристаллов сферической формы возросло до 50% (рис. 4б). Относительное количество микрокристаллов Bi других форм при длительности осаждения 10 с составило 14% и увеличилось на 79% при времени осаждения 20 с.

Сравнение СЭМ-изображений нано- и микроструктур Bi, сформированных при времени осаждения 10 с на кремниевой и стеклоуглеродной подложках, позволило выявить значительные различия средних размеров и плотности нанокристаллов на поверхности подложек. Средний размер нанокристаллов 18 нм на кремниевой подложке был в 2.5 раза меньше, а плотность 2.76×10^{10} см$^{-2}$ – на 2 порядка выше в сравнении с таковыми на стеклоуглеродной подложке [28]. Это различие может быть обусловлено многими причинами, в том числе кристаллической структурой подложек. Монокристаллический Si имеет алмазоподобную кристаллическую структуру, а стеклоуглерод – близкую к аморфной. Кроме того, Si имеет более сильную ковалентную связь между атомами, чем ковалентная и ван-дер-ваальсова связи у Bi, о чем свидетельствует значительное различие их температур плавления: 1415 и 271°C соответственно [29]. Вероятно, форма большинства нанокристаллов Bi отличается от сферической вследствие влияния ковалентных связей на поверхности подложки Si(110).

Тепловые условия также оказывали влияние на процесс формирования нанокристаллов. Температура верхней поверхности подложек измерялась медь-константановой термопарой. Для стеклоуглеродной подложки температура составляла 125°C, для кремниевой – 112°C. Проведенные тепловые расчеты позволили определить, что тепловой поток через кремниевую подложку был в 2 раза больше, чем через стеклоуглеродную. Вероятно, это способствовало более интенсивному отводу тепла от формирующихся нанокристаллов Bi, снижению их средних размеров и увеличению плотности распределения на поверхности подложек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокристаллы Bi размером 10–100 нм и микрокристаллы размером 100–220 нм сферической, кубической, треугольной и пирамидальной форм получены на подложках монокристаллического Si(110) методом термического испарения в атмосфере Ar при времени осаждения 10, 15 и 20 с. Методом рентгеновской дифракции на поверхности подложек Si(110) выявлены оксиды Bi_2O_3 и SiO_2, образовавшиеся под влиянием атмосферных условий при их хранении. Компьютерная обработка СЭМ-изображений наноструктур Bi позволила установить, что наибольшее количество (85%) нанокристаллов размером до 30 нм было при времени осаждения 10 с и снизилось на 18% по мере увеличения времени осаждения до 20 с. При этом средний размер нанокристаллов Bi увеличился от 18 до 25 нм. Средний размер микрокристаллов Bi практически не зависел от времени осаждения и составил 121–124 нм. Наибольшая плотность нанокристаллов 2.76×10^{10} см$^{-2}$ наблюдалась при времени осаждения 10 с и превышала плотность микрокристаллов в 260 раз. При увеличении времени осаждения до 20 с плотность нанокристаллов снизилась более чем в 2 раза за счет увеличения их размеров. Количество сферических нанокристаллов составило 18–32%, других форм – 60–72%, нанопроволок – 7–8%.

Результаты работы продемонстрировали возможность получения на кремниевых подложках нанокристаллов Bi различных форм методом термического испарения в атмосфере Ar при времени конденсации до 20 с.

Наноструктуры Bi на подложках Si получены в рамках исследовательских работ ЛГУ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Исследования наноструктур Bi методом СЭМ и рентгеноструктурный анализ образцов выполнены в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saikawa K.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1970. V. 29. P. 562. https://doi.org/10.1143/JPSJ.29.562
2. *Hofmann Ph.* // Prog. Surf. Sci. 2006. V. 81. P. 191. https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.03.001
3. *Эдельман В.С.* // Успехи физ. наук. 1977. Т. 123. С. 257. https://doi.org/10.3367/UFNr.0123.197710d.0257
4. *Gonze X., Michenaud J.-P., Vigneron J.-P.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 11827. https://doi.org/10.1103/physrevb.41.11827
5. *Hicks L.D., Harman T.C., Dresselhaus M.S.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 3230. https://doi.org/10.1063/1.110207
6. *Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M.S.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 4610. https://doi.org/10.1103/physrevb.62.4610
7. *Zhang Z., Sun X., Dresselhaus M.S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1589. https://doi.org/10.1063/1.122213
8. *Heremans J., Thrush C.-M., Lin Y.-M. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 2921. https://doi.org/10.1103/physrevb.61.2921
9. *Heremans J., Thrush C.M., Morelli D.T. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 216801. https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.216801
10. *Koroteev Yu.M., Bihlmayer G., Chulkov E.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 045428. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.045428
11. *Dong F., Xiong T., Sun Y. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 10386. https://doi.org/10.1039/c4cc02724h
12. *Jiménez de Castro M., Cabello F., Toudert J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 113102. https://doi.org/10.1063/1.4895808
13. *Ghobadi A., Hajian H., Gokbayrak M. et al.* // Nanophotonics. 2019. V. 8. P. 823. https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0217
14. *Ozbay I., Ghobadi A., Butun B. et al.* // Opt. Lett. 2020. V. 45. P. 686. https://doi.org/10.1364/OL.45.000686
15. *Cuadrado A., Toudert J., Serna R.* // IEEE Photonics J. 2016. V. 8. P. 1. https://doi.org/10.1109/JPHOT.2016.2574777
16. *Tanaka A., Hatano M., Takahashi K. et al.* // Surf. Sci. 1999. V. 433–435. P. 647. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00088-6
17. *Du H., Sun X., Liu X. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 10814. https://doi.org/10.1038/ncomms10814
18. *Liu X., Du H., Wang J. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 185002. https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa655a
19. *Kawakami N., Lin Ch.-L., Kawai M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 31602. https://doi.org/10.1063/1.4927206
20. *Wang J., Wang X., Peng Q. et al.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 7552. https://doi.org/10.1021/ic049129q
21. *Zhong G., Zhou H., Zhang J.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2252. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.074
22. *Wang Q., Jiang C., Cao D. et al.* // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 3037. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.10.069

23. *Кожемякин Г.Н., Брыль О.Е., Панич Е.А. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 308. https://doi.org/10.1134/S0023476119020188
24. *Герега В.А., Суслов А.В., Комаров В.А. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. Вып. 1. С. 42. https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51810/26
25. *Takayama A., Sato T., Souma S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 066402. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.066402
26. *Kozhemyakin G.N., Kovalev S.Y.* // Adv. Mater. Lett. 2021. V. 12. № 7. P. 21071646. https://doi.org/10.5185/amlett.2021.071646
27. *Otsu N.* // IEEE Trans. Syst. Man. Cyber. 1979. V. 9. P. 62. https://doi.org/10.1109/tsmc.1979.4310076
28. *Кожемякин Г.Н., Кийко А.В., Кийко С.А. и др.* // Металлы. 2021. № 1. С. 79. https://doi.org/10.1134/S0036029521010079
29. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Bi NANOSTRUCTURES OBTAINED ON SI SUBSTRATES BY THERMAL EVAPORATION METHOD

G. N. Kozhemyakin[a,*], S. A. Kiiko[a], A. V. Kiiko[a], V. V. Artemov[b], I. A. Volchkov[b]

[a]*Vladimir Dal Lugansk State University, Lugansk, 291034 Russia*

[b]*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow 119333, Russia*

**e-mail: genakozhemyakin@mail.ru*

Abstract. Bi low dimensional structures were obtained on the Si(100) substrates by thermal evaporation method in Ar. Bi nanocrystals and nanowires were condensed on the Si substrates at 10–20 s deposition time. Computer processing of SEM-images was used to determine the sizes of Bi nanocrystals and microcrystals and their distribution densities. The distribution density of nanocrystals was larger than its the microcrystals by a factor of 85–260. The increase of deposition time up to 20 s reduced the nanocrystal density by a factor of 2 with the increase of their sizes. X-ray diffraction analysis revealed oxide layers on the Bi nanocrystals and the Si substrates. The decrease in the sizes of the Bi nanocrystals and the increase in their density on the Si substrates in comparison with those on glassy carbon substrates were observed.