

06

Использование метода зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма

© В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова,
Е.В. Демидов, А.Н. Крушельницкий

Российский государственный педагогический университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург
E-mail: va-komar@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 мая 2014 г.

Приведены результаты экспериментального исследования структуры, однородности состава и электрических свойств пленок висмут-сурьма с содержанием сурьмы до 15 at.%, полученных методом зонной перекристаллизации под покрытием на подложках из слюды и полиимида в сравнении с результатами, полученными на блочных пленках соответствующего состава. Установлено, что использованный метод позволяет получать монокристаллические (моноблочные) пленки твердого раствора BiSb на подложках различной структуры. В полученных пленках не обнаружено неоднородностей распределения сурьмы по объему пленки. Монокристаллические пленки имеют существенно более высокое относительное магнетосопротивление по сравнению с блочными пленками того же состава, полученными термическим напылением.

В настоящее время проявляется повышенный интерес к электронным свойствам тонких пленок висмута и твердого раствора висмут-сурьма. Исследуемые пленки, как правило, имеют структуру блочного текстурированного кристалла, с ориентацией тригональной оси перпендикулярно плоскости подложки, что отмечается во многих работах, например в [1,2]. Однако следует отметить, что сравнение результатов различных исследований представляет значительные трудности вследствие того, что свойства пленок зависят от используемых подложек, способов изготовления пленок и конкретных значений технологических параметров получения пленок, определяющих их структуру и степень дефектности.

В представленной работе приводятся результаты исследования структуры, состава и электрических свойств пленок твердых растворов висмут-сурьма на различных подложках, полученных методом зонной перекристаллизации под покрытием блочной пленки требуемого состава. Этот метод был апробирован ранее на пленках висмута [3] и защищен патентом [4]. Исходные пленки для перекристаллизации получены дискретным термическим напылением в вакууме (10^{-5} Torr) на подложку при комнатной температуре без отжига. Блочные пленки, используемые для сравнения, получены вакуумным дискретным термическим напылением на подложку при температуре 410 К с последующим отжигом при температуре 540 К. Время отжига 30 min.

Вещество для испарения представляло собой кусочки кристалла висмут-сурьма необходимой концентрации. В качестве защитного покрытия использовался слой бромистого калия толщиной 2–4 μm , полученный методом вакуумного термического напыления. Для уменьшения окисления пленки в процессе зонной перекристаллизации технологический процесс проводился в герметичном объеме в защитной атмосфере (аргон, азот). Ширина расплавленной зоны контролировалась визуально. Использование зонного нагревателя из проволоки диаметром 0.3 mm и стабилизация его тока позволили при выращивании получать устойчивую расплавленную зону шириной менее 0.5 mm. После завершения зонной перекристаллизации пленки защитное покрытие удалялось водой. Размеры перекристаллизованных пленок составляли 10×2 и 6×2 mm.

Исследование влияния скорости движения расплавленной зоны на структуры получающегося пленочного кристалла показало, что монокристалл получается при скорости движения зоны 2–2.5 cm/h. При скорости движения расплавленной зоны меньше 0.5 cm/h наиболее вероятно формирование блочного кристалла. Такой кристалл состоит из блоков, сильно вытянутых в направлении роста (длина около 1 mm при ширине около 0.1 mm).

Концентрация сурьмы в исходном веществе и полученных пленках контролировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на анализаторе БРА-18. Контроль проводился по разработанной методике с использованием эталонов состава. При контроле содержания сурьмы в пленках использовались тонкопленочные эталоны составов, изготовленные по специальной методике [5]. Контроль концентрации

сурьмы в пленках твердого раствора показал, что концентрация сурьмы в пленке соответствует концентрации исходного кристалла.

Исследование структуры перекристаллизованных пленок висмут-сурьма производилось с помощью рентгеноструктурного анализа и металлографическим методом с использованием химического травления в 10%-м растворе смеси азотной (7 частей) и уксусной (6 частей) кислот.

На рис. 1, *a* приведена фотография поверхности перекристаллизованной пленки на слюде после выявляющего химического травления. Как видно из рисунка, в поле зрения отсутствуют границы блоков, и все треугольные ямки травления одинаково ориентированы. Аналогичный вид имеет вся поверхность пленки. Это указывает на то, что полученные пленки имеют монокристаллическую моноклоночную структуру с ориентацией тригональной оси перпендикулярно к плоскости подложки. Аналогичную структуру имеют пленки и на подложке из полиимида.

Рентгеноструктурные исследования пленок висмут-сурьма проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Дифрактограмма от плоскости перекристаллизованной пленки, независимо от материала подложки, соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмут-сурьма соответствующего состава, что указывает на ориентацию этой плоскости параллельно подложке. Малая полуширина дифракционных максимумов на дифрактограммах и хорошее разрешение максимумов 5-го порядка $K\alpha$ -линий меди (рис. 1, *b*) свидетельствуют об однородном распределении сурьмы по объему пленки и подтверждают моноклоночность исследуемой пленки.

Учитывая то, что для твердых растворов висмут-сурьма в области концентрации до 30 at. % Sb хорошо выполняется правило Вегарда, с помощью рентгеноструктурного анализа проводился дополнительный контроль состава пленок. Его результаты подтвердили соответствие состава пленки и исходного вещества.

Бинарный раствор висмут-сурьма при кристаллизации склонен к сегрегации, что при больших скоростях кристаллизации приводит к дендритному росту кристаллов. Учитывая, что перекристаллизация пленок висмут-сурьма производится при скорости 2–2.5 см/ч, в то время как гомогенные объемные монокристаллы получают при скорости роста 0.5 мм/ч, было проведено исследование однородности распределения сурьмы в перекристаллизованной пленке вдоль направления роста.

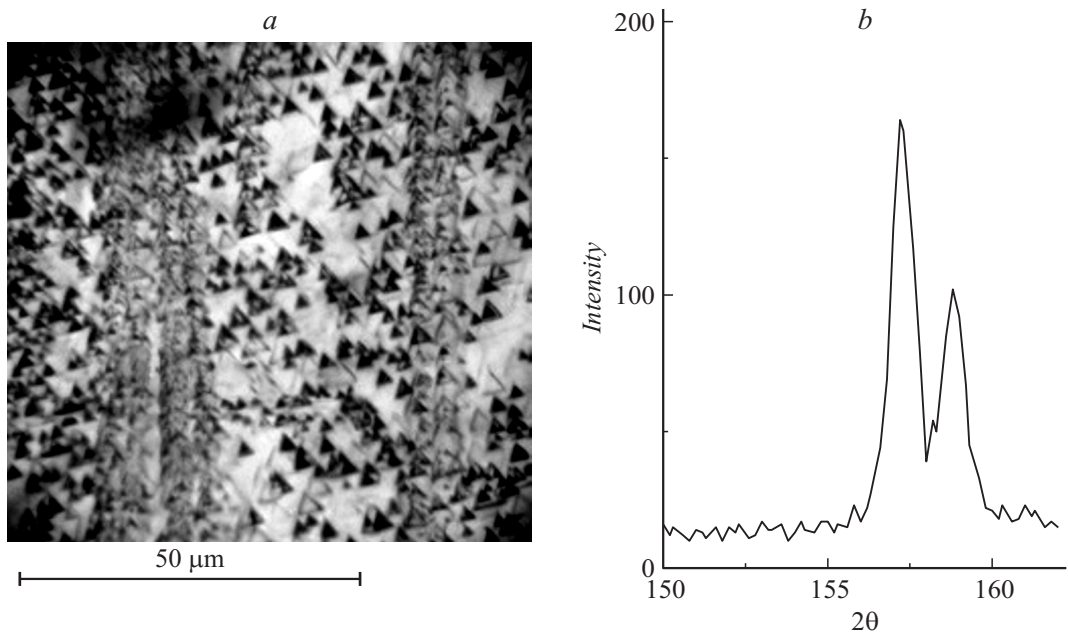


Рис. 1. Микрофотография поверхности перекристаллизованной пленки $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ на слюде после выявляющего химического травления (а). Дифракционный максимум 5-го порядка K_α -линий меди от плоскости перекристаллизованной пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ на слюде (б).

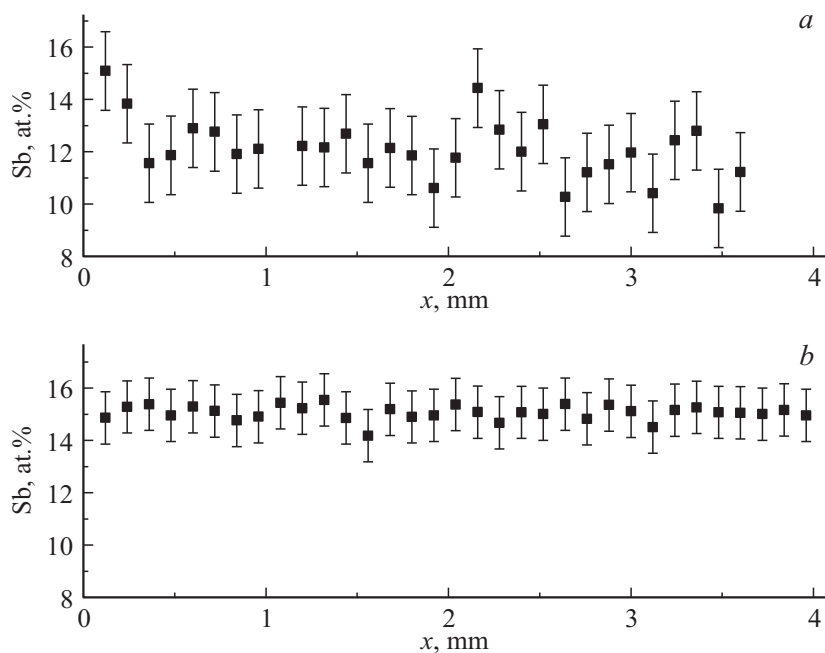


Рис. 2. Зависимость содержания сурьмы от координаты вдоль направления перекристаллизации пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ толщиной $1\ \mu\text{m}$ на слюде (*a*) и вдоль пленки $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ толщиной $1.3\ \mu\text{m}$ на слюде, полученной дискретным термическим напылением (*b*).

Анализ распределения сурьмы вдоль направления роста был проведен с помощью метода электронно-зондового рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе EVO-40 (Zeiss), оборудованном энергодисперсионным анализатором INCA Energy SEM (Oxford Instruments). На рис. 2, *a* приведены результаты исследования на примере пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ толщиной $1\ \mu\text{m}$. Для сравнения на рис. 2, *b* приведены результаты аналогичного исследования пленки $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$, полученной термическим напылением. Статистический разброс значений концентрации сурьмы для термически напыленных пленок составил 1%, а для перекристаллизованных 2%. Следует отметить отсутствие тенденции к росту или уменьшению значения концентрации

вдоль направления роста кристалла. Уменьшение шага зондирования от 120 до 5 μm не привело к качественному изменению зависимости.

В процессе исследования структуры пленок твердого раствора на слюде с использованием оптического микроскопа было отмечено изменение поверхности сопряжения пленки и подложки из слюды после зонной перекристаллизации пленки. Если поверхность исходной пленки со стороны подложки имеет зеркальный вид, то на поверхности перекристаллизованной пленки видно большое количество неровностей. Это может значительно снижать величину адгезии пленки к подложке. Появление неровностей, вероятнее всего, связано с изменением поверхности слюды, так как на подложке из полиимида такого изменения не происходило.

На полученных блочных и монокристаллических пленках висмут-сурьма проведено исследование удельного сопротивления и магнетосопротивления в интервале температуры от 77 до 300 К, в магнитном поле до 0.65 Т.

На рис. 3 для примера приведены зависимости удельного сопротивления и относительного магнетосопротивления при 0.45 Т от температуры блочных и монокристаллических пленок висмут-сурьма, 12 at. % Sb, толщиной 1 μm на подложках из слюды и полиимида.

Как видно из рисунка, удельное сопротивление монокристаллической пленки на слюде значительно меньше, а магнетосопротивление значительно больше, чем блочной пленки того же состава на слюде. Различие увеличивается с понижением температуры. Этот результат подтверждает то, что границы кристаллитов вносят большой вклад в ограничение подвижности свободных носителей заряда.

Сравнение зависимостей удельного сопротивления от температуры пленок на полиимиде показывает их значительное различие: удельное сопротивление блочной пленки увеличивается при понижении температуры, а монокристаллической — уменьшается. Магнетосопротивление монокристаллической пленки значительно больше по сравнению с блочной пленкой, что совпадает с результатами для пленок на слюде.

Пленки на полиимиде имеют значительные отличия в зависимости удельного сопротивления от температуры по сравнению с пленками на слюде, что связано с деформацией в системе пленка–подложка, обусловленной различием температурных коэффициентов расширения пленки и подложки [6].

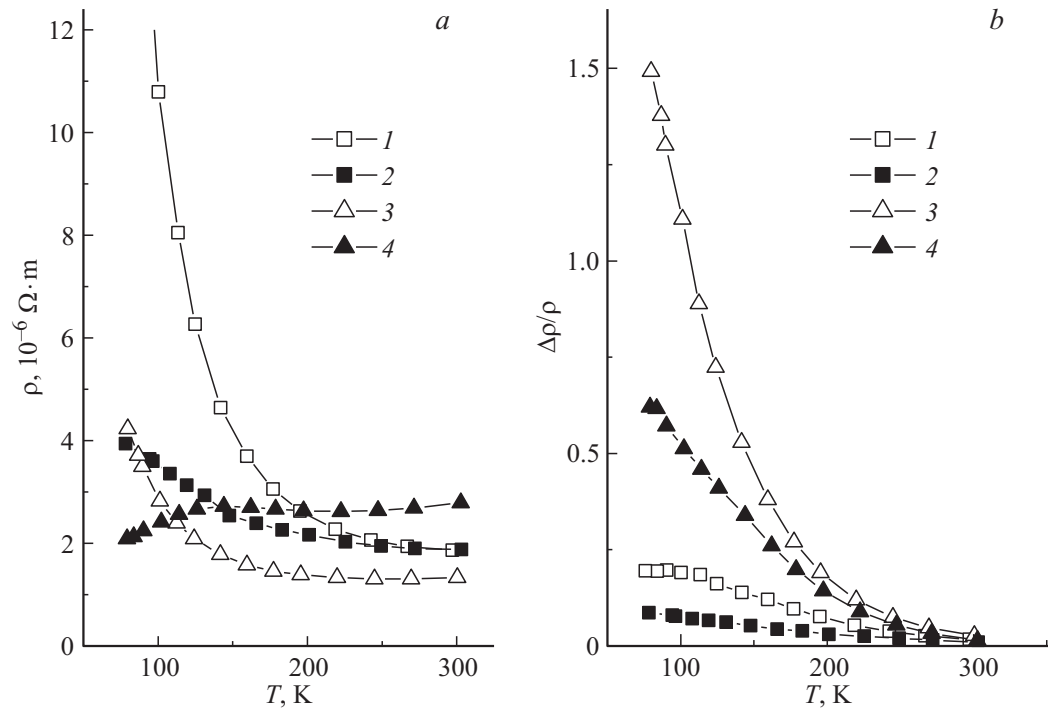


Рис. 3. Зависимости от температуры удельного сопротивления (а) и магнетосопротивления при 0.45 Т (b) блочных (1, 2) и монокристаллических (3, 4) пленок висмут-сурьма, 12 at.% Sb, толщиной 1 μm на подложках из слюды (1, 3) и полиимида (2, 4).

Применение зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок обеспечивает воспроизводимость структурных характеристик пленок твердого раствора висмут-сурьма. Более высокое относительное магнетосопротивление монокристаллических пленок по сравнению с блочными пленками того же состава, полученными на одинаковых подложках, указывает на более высокие значения подвижности носителей заряда в монокристаллических пленках. Оба эти фактора позволят получать более детальную информацию о проявлении размерных эффектов в низкоразмерных структурах на основе полуметаллов.

Таким образом, разработан и реализован метод, позволяющий получать монокристаллические пленки твердого раствора висмут-сурьма с однородным распределением сурьмы по объему пленки на различных подложках независимо от их структуры. Подвижность свободных носителей заряда в таких пленках значительно больше, чем в блочных пленках, полученных термическим напылением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/376 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, проект № 59.

Список литературы

- [1] Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 6. С. 1219–1222.
- [2] Keng-Shuo Wu, Ming-Yau Chern // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3808–3812.
- [3] Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 22–31.
- [4] Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Патент на изобретение RUS № 2507317 от 20.02.2014.
- [5] Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Маркушев Д. // Пленки и покрытия — 2013: Труды 11-й Международной конференции. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С. 197–199.
- [6] Каблукова Н.С., Комаров В.А., Демидов Е.В., Христин Е.Е. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2012. № 153(2). С. 13–19.