07

Гальваномагнитные свойства тонких пленок Bi₉₅Sb₅ на подложках с различным температурным расширением

© В.М. Грабов, В.А. Комаров[¶], Е.В. Демидов, А.В. Суслов, М.В. Суслов

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

Поступило в Редакцию 27 февраля 2018 г.

Представлены результаты исследования гальваномагнитных свойств тонких блочных пленок Bi₉₅Sb₅ на подложках с различным коэффициентом температурного расширения, покрытых полиимидом. Выявлено большое влияние различия температурного расширения материала пленки и подложки на гальваномагнитные свойства пленок. Анализ свойств пленок в рамках двухзонной модели показал, что концентрация и подвижности носителей заряда в пленках Bi₉₅Sb₅ связаны с коэффициентом температурного расширения материала подложки.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.11.46199.17268

Выполненные в нашей лаборатории работы убедительно показывают, что температурные зависимости гальваномагнитных и термоэлектрических свойств пленок полуметаллов в значительной степени зависят от различия коэффициентов температурного расширения (КТР) материала пленки и подложки [1–4]. Однако материал подложки оказывает значительное влияние на кристаллическую структуру пленки, что также приводит к изменению ее свойств.

Для получения пленок полуметаллов с одинаковой блочной структурой на подложках с различным температурным расширением нами использовались подложки, предварительно покрытые тонким слоем полиимида. В работе представлены результаты исследования гальваномагнитных свойств тонких пленок Bi₉₅Sb₅ на таких подложках.

В качестве подложек использовались окисленный кремний, ситаллы CT-32 и CT-50, покровное стекло, монокристаллы CaF₂ и NaCl, слюда мусковит. Значения КТР для этих материалов приведены в таблице.

71

Коэффициент температурного расширения $\alpha(10^{-6}\,{
m K}^{-1})$ материалов подложек

Si	CT-32	CT-50	Слюда	Стекло	CaF ₂	NaCl
1.1	3.2	5.0	7.8	8	18	39

Тонкие пленки $Bi_{95}Sb_5$ получены методом дискретного термического напыления в вакууме 10^{-3} Ра. Исходным веществом для напыления являлись кусочки кристалла твердого раствора $Bi_{95}Sb_5$. Все образцы тонких пленок $Bi_{95}Sb_5$ были получены при одинаковых технологических режимах: температура подложки 410 К, температура отжига 540 К, время отжига 30 min. Все пленки имели толщину, равную $0.5\,\mu$ m.

Исследование структуры полученных пленок с использованием рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии показало, что они представляют собой блочный кристалл с ориентацией оси C_3 перпендикулярно плоскости подложки. Средний размер блоков во всех пленках равен $1-2\mu$ т. Таким образом, была получена серия пленок Bi₉₅Sb₅ толщиной 0.5μ т с одинаковой блочной структурой на подложках с различным КТР.

Для пленок были измерены удельное сопротивление, относительное магнетосопротивление и коэффициент Холла в диапазоне температур 77–300 К в магнитных полях до 0.65 Т. Исследование проводилось по методике, исключающей внесение дополнительных деформаций в систему пленка-подложка деталями криостата.

На рис. 1, *а* представлены температурные зависимости удельного сопротивления пленок $Bi_{95}Sb_5$ толщиной $0.5\,\mu$ m на различных подложках. Прослеживается связь значения удельного сопротивления пленки и КТР материала подложки. Наблюдаемое различие удельного сопротивления пленок на разных подложках увеличивается при понижении температуры. Наименьшее удельное сопротивление при 77 К имеет пленка на подложке из NaCl с наибольшим КТР, а самое высокое удельное сопротивление имеют пленки на Si и ситалле, которые характеризуются наименьшим КТР. Удельное сопротивление пленок на этих подложках при 77 К почти в 10 раз больше, чем в случае подложки из NaCl. При 300 К различие в величине удельного сопротивления пленок меньше, но взаимосвязь



Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления (*a*) и относительного магнетосопротивления (*b*) для пленок Bi₉₅Sb₅ толщиной 0.5 µm на подложках с различным КТР.

с КТР подложки сохраняется. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок на других подложках располагаются согласно значениям КТР подложки между зависимостями для пленок на Si и NaCl. Следует отметить, что удельное сопротивление пленки на NaCl слабо изменяется при понижении температуры, а для пленки на Si и ситалле наблюдается значительное (более чем в 6 раз) его увеличение.

Относительное магнетосопротивление пленки $Bi_{95}Sb_5$ также существенно зависит от КТР материала подложки (рис. 1, *b*). Наименьшее относительное магнетосопротивление во всем исследованном интервале температур имеет пленка на подложке из NaCl, а наибольшее — пленка на подложке из кремния.

Коэффициент Холла всех исследованных пленок Bi₉₅Sb₅ (рис. 2, *a*) имеет отрицательное значение, как и в монокристаллах того же состава. Наблюдается взаимосвязь величины коэффициента Холла и КТР материала подложки. Наименьшее по абсолютной величине значение коэффициента Холла имеют пленки на NaCl, а наибольшее по абсолютной величине значение — пленки на кремнии и ситалле. Температурные зависимости для других пленок серии располагаются в соответствии с КТР материала подложки между указанными зависимостями.

Таким образом, проведенные исследования показали, что значения гальваномагнитных коэффициентов пленок Bi₉₅Sb₅ существенно зависят от КТР материала подложки. В ранее проведенных нами исследованиях [4] были получены аналогичные результаты, но пленки имели различные размеры блоков, что искажало зависимость гальваномагнитных свойств пленок от КТР материала подложки.

На основе полученных экспериментальных результатов был проведен расчет в двухзонном приближении концентрации и подвижности носителей заряда в исследованных пленках. С учетом кристаллографической ориентации пленок удельное сопротивление, магнетосопротивление и коэффициент Холла, измеряемые на пленках Bi₉₅Sb₅, отвечают компонентам удельного сопротивления ρ_{11} , магнетосопротивления $\rho_{11,33}$ и коэффициента Холла $R_{12,3}$ монокристалла соответствующего состава. При расчетах параметров носителей заряда использовались следующие выражения для указанных компонент тензоров удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента



Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла (*a*) и концентрации носителей заряда (*b*) для пленок Bi₉₅Sb₅ толщиной 0.5 µm на подложках с различным КТР. Кривой *1* на части *b* показана зависимость концентрации носителей заряда при 77 K от КТР материала подложки.

Холла монокристалла висмута:

$$\frac{1}{\rho_{11}} = epu_1^+ + \frac{1}{2}en[u_1^- + u_2^-],$$

$$\rho_{11,33} = \rho_{11}^2 \left[ep(u_1^+)^3 + \frac{1}{2}enu_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-) \right] - \frac{R_{12,3}^2}{\rho_{11}},$$

$$R_{12,3} = \rho_{11}^2 \left[ep(u_1^+)^2 - enu_1^- u_2^- \right],$$

где e — заряд электрона, n и p — концентрации электронов и дырок, u_1^- , u_2^- , u_1^+ — компоненты подвижности электронов и дырок в системе координат соответствующих эллипсоидов. Дополнительным приближением являются условие равенства концентраций электронов и дырок (n = p) и сохранение соотношения компонент подвижности электронов u_1^- , u_2^- , характерное для монокристаллов.

Результаты расчета концентрации носителей заряда в пленках Ві₉₅Sb₅ на подложках с различным КТР представлены на рис. 2, *b*. Наблюдается значительное различие концентрации носителей заряда в пленках на подложках с различным КТР. Наибольшую концентрацию имеют пленки на NaCl, а наименьшую — пленки на Si. При 77 К концентрация носителей заряда в пленке на подложке из NaCl почти в 15 раз больше, чем в случае подложки из Si. Различие концентрации носителей заряда в пленках на различных подложках увеличивается при понижении температуры.

На этом же рисунке кривая I представляет зависимость концентрации носителей заряда в исследованных пленках при 77 K от КТР материала подложки. Эта зависимость в полулогарифмическом масштабе близка к линейной. Значения концентрации носителей заряда, характерные для монокристалла Bi95Sb5 при 77 K ($1.5 \cdot 10^{23} \, {\rm m}^{-3}$), и КТР в тригональной плоскости ($10 \cdot 10^{-6} \, {\rm K}^{-1}$) хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью. Разброс экспериментальных точек на этой зависимости может быть связан с частичным снятием деформации в системе пленка–подложка.

Результаты расчета подвижности электронов (рис. 3, *a*) находятся в полном согласии с результатами, полученными при расчете концентрации носителей заряда: увеличение концентрации свободных носителей заряда в пленках на подложках с бо́льшим КТР сопровождается уменьшением подвижности электронов.



Рис. 3. Температурные зависимости подвижности электронов (a) и подвижности дырок (b) в пленках Bi₉₅Sb₅ толщиной 0.5 μ m на подложках с различным КТР.

Результаты расчета подвижности дырок (рис. 3, *b*) имеют более сложный характер. Для пленок на подложках с КТР, бо́льшим, чем у материала пленки, наблюдается монотонное возрастание подвижности дырок при понижении температуры. Однако в пленках на подложках с КТР, меньшим, чем у материала пленки, подвижность дырок при понижении температуры изменяется немонотонно. Немонотонная зависимость подвижности дырок от температуры и различный характер этих зависимостей, вероятнее всего, связаны с особенностями изменения положения экстремумов валентной зоны под действием возникающих деформаций.

Как отмечалось в целом ряде наших работ [1-4], различие КТР материала пленки и подложки приводит к плоскостной деформации пленки, которая эквивалентна одноосной деформации противоположного знака в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Указанная деформация в пленке существует, если ее температура отличается от температуры формирования пленки (температуры отжига пленки), и увеличивается пропорционально разности между температурой пленки и температурой ее формирования. В пленках на подложках с КТР, бо́льшим, чем у Ві₉₅Sb₅, при температуре, меньшей температуры формирования пленки, существует деформация, эквивалентная одноосному растяжению вдоль оси С3. В пленках на подложках с КТР, меньшим, чем у Bi₉₅Sb₅, существует деформация, эквивалентная одноосному сжатию вдоль оси С3. Согласно результатам исследования объемных монокристаллов висмута и сплавов Bi_{100-x}Sb_x, одноосная деформация вдоль оси C_3 не искажает симметрию электронных и дырочных эллипсоидов, но приводит к изменению концентрации носителей заряда: одноосное сжатие уменьшает, а одноосное растяжение увеличивает концентрацию носителей заряда [5]. Полученные нами результаты изменения концентрации носителей заряда в пленках Bi95Sb5 на различных подложках хорошо согласуются с результатами исследования влияния одноосных деформаций на монокристаллы Bi_{100-x}Sb_x.

Измерение гальваномагнитных свойств пленок проводилось согласно разработанному алгоритму, позволяющему выявить снятие деформации в системе пленка—подложка. Пленки, в которых происходило снятие деформации, были исключены из анализа. Однако мы не можем быть уверены, что все случаи частичного снятия деформаций в пленках исключены из анализируемых результатов.

Проведенные нами исследования показали большое влияние КТР материала подложки на электронные свойства пленок Bi₉₅Sb₅. Это влияние обусловлено изменением концентрации носителей заряда вследствие деформации кристаллической решетки материала пленки. Изменение концентрации носителей заряда сопровождается изменением их подвижности.

Использование тонкого полиимидного покрытия подложки позволило получить и исследовать пленки Bi₉₅Sb₅ имеющие одинаковую блочную структуру.

Сравнение результатов исследований пленок $Bi_{85}Sb_{15}$, приведенных в [4], и результатов настоящей работы позволяет отметить существенное различие влияния деформации решетки, вызванной введением сурьмы, и деформации, возникающей в пленке вследствие различия КТР материала пленки и подложки.

В пленках ${\rm Bi}_{100-x}{\rm Sb}_x$ (0 < x < 20 at.%) при температуре ниже температуры формирования пленки использование подложек с КТР, меньшим, чем у материала пленки, приводит к уменьшению концентрации носителей заряда, а использование подложек с КТР, бо́льшим, чем у материала пленки, — к ее увеличению.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (в рамках государственного задания, проект № 3.4856.2017/8.9).

Список литературы

- [1] Каблукова Н.С., Комаров В.А., Демидов Е.В., Христич Е.Е. // Изв. РГПУ им. А.И. Герцена. 2012. № 153 (2). С. 13–19.
- [2] Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 20–27.
- [3] Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 3. С. 605– 611.
- [4] Комаров В.А., Суслов А.В., Суслов М.В. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 6. С. 736–739.
- [5] Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А., Минина Н.Я. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. В. 3. С. 173–176.