

Параметры зонной структуры тонких пленок $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) на подложках с различным температурным расширением

© А.В. Суслов¹, В.М. Грабов¹, В.А. Комаров¹, Е.В. Демидов¹,
С.В. Сенкевич², М.В. Суслов¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.v_suslov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

В работе представлены результаты расчета концентрации носителей заряда в пленках висмут–сурьма в интервале концентраций от 0 до 15 ат% сурьмы на подложках с различным коэффициентом температурного расширения, выполненные на основе результатов экспериментальных исследований гальваномагнитных свойств пленок. Показано значительное увеличение концентрации при использовании подложек с большим температурным расширением. Приведены результаты расчета положения валентной зоны и зоны проводимости при 77 К в зависимости от коэффициента температурного расширения используемой подложки. Показано, что под действием плоскостной деформации тонких пленок, вызванной различием температурного расширения материалов пленки и подложки, положение зоны проводимости и валентной зоны пленок изменяется относительно их положения в монокристалле соответствующего состава.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47549.07

1. Введение

Как уже было отмечено в работах [1–4], существенное влияние на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства тонких пленок полуметаллов оказывает различие коэффициентов температурного расширения (КТР) материалов пленки и подложки. Это различие приводит к сильной плоскостной деформации пленки, которая сопровождается изменением зонной структуры материала пленки.

В настоящей работе представлены результаты оценки параметров зонной структуры блочных тонких пленок системы висмут–сурьма с содержанием сурьмы до 15 ат% на подложках с различными коэффициентами температурного расширения на основе исследования их гальваномагнитных свойств.

2. Методика

Исследуемые пленки были получены методом дискретного термического испарения в вакууме при остаточном давлении 10^{-5} Торр в одинаковых условиях, описанных в работах [3,4]. В качестве подложек использовались окисленный кремний, ситалл марок СТ-32 (ST-32) и СТ-50 (ST-50), стекло покровное, слюда мусковит, скол монокристалла CaF_2 , скол монокристалла NaCl , полиимидная пленка (poly). Значения КТР данных материалов представлены в таблице.

Коэффициент температурного расширения висмута в тригональной плоскости составляет $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и несколько уменьшается при введении сурьмы. Таким

образом, среди использованных подложек есть подложки как с большим, так и с меньшим температурным расширением, чем материал пленки. Пленки на подложках с КТР, меньшим КТР материала пленки при температуре меньше температуры ее формирования, оказываются в состоянии плоскостного растяжения, в то время как пленки на подложках с КТР, большим КТР материала пленки — в состоянии плоскостного сжатия.

Поскольку, при температуре, отличной от температуры формирования пленки, вследствие различия КТР материалов пленки и подложки возникают большие деформации, возможно частичное снятие напряжений в пленке. Пленки с частичным снятием напряжений были исключены из анализа.

3. Результаты

Используя экспериментальные результаты исследования удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла, мы провели расчет концентрации и подвижности носителей заряда в двухзонном приближении в предположении неквадратичности закона дисперсии электронов зоны проводимости по модели Лэкса. При этом предполагалось, что валентная зона описывается квадратичным законом дисперсии. Дополнительным допущением было равенство концентраций электронов и дырок. С учетом кристаллографической ориентации пленок экспериментально измеренные величины удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла соответствуют компонентам тензора удельного

Коэффициенты температурного расширения материалов подложки

Подложка	Si	ST-32	ST-50	Стекло	Слюда	Висмут	CaF ₂	NaCl	Полиимид
$\alpha, 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	1.1	3.2	5	7-8	8	10.5	18	39	45

сопротивления ρ_{11} , магнетосопротивления $\rho_{11,33}$ и коэффициента Холла $R_{12,3}$ монокристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма. Тогда в случае слабого магнитного поля можно записать

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

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

$$R_{12,3} = -(\rho_{11})^2 [e p (u_1^+)^2 - e n u_1^- u_2^-],$$

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 электронного и дырочного эллипсоидов.

Результаты расчета концентрации носителей заряда на примере пленок чистого висмута толщиной 1000 нм на различных подложках представлены на рис. 1.

Концентрация носителей заряда существенно зависит от КТР подложки. Различие в концентрации носителей заряда возрастает с понижением температуры. Так, при 77 К концентрация носителей заряда в пленках чистого висмута на подложке из NaCl на порядок больше, чем в пленке на кремнии. Наибольшая концентрация носителей заряда наблюдается в пленках на подложках с наибольшим КТР (NaCl, полиимид) при деформации

плоскостного сжатия, наименьшая — в пленках на подложках с наименьшим КТР (кремний и ситаллы) при деформации плоскостного растяжения материала пленки. Такой характер зависимости концентрации носителей заряда от КТР подложки сохраняется для пленок всех исследованных составов и толщин.

Минимальная концентрация носителей заряда при 77 К в пленках висмут–сурьма наблюдается при концентрации Sb 5 ат% на подложках с КТР, меньшим КТР материала пленки ($3.2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ для пленок толщиной 1000 нм на кремнии при 77 К). Это существенно отличается от результатов исследования массивных монокристаллов системы висмут–сурьма, где минимальная концентрация носителей заряда наблюдается при 12 ат% Sb.

Подвижности электронов возрастают с понижением температуры. Несмотря на сильное влияние блочной структуры пленок на зависимости подвижности электронов, прослеживается тенденция к уменьшению подвижности при увеличении КТР подложки, что находится в соответствии с результатами анализа концентрации носителей заряда.

Температурные зависимости подвижности дырок имеют более сложный характер. Для пленок чистого висмута толщиной 250 нм на подложках с КТР, меньшим КТР висмута, наблюдается максимум на температурной зависимости подвижности дырок. Для пленок на подложках с большим КТР, а также пленок большей толщины подвижности дырок возрастают с понижением температуры монотонно. Для больших толщин пленок (500, 1000 нм) составов с содержанием сурьмы > 8 ат% температурная зависимость подвижности дырок также имеет немонотонный характер. При увеличении КТР подложки или уменьшении толщины пленки температурные зависимости подвижности дырок становятся монотонными.

В работе [4] приведены результаты исследования гальваномагнитных свойств пленок Bi₉₅Sb₅, имеющих одинаковую структуру, на подложках с различным КТР. Приведенные выше рассуждения находятся в полном согласии с результатами данной работы.

Полученные значения концентрации носителей заряда позволили установить положения экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми в пленках на различных подложках. Положение энергетических экстремумов на примере пленок Bi, Bi₉₅Sb₅, Bi₈₈Sb₁₂, Bi₈₅Sb₁₅ толщиной 1000 нм при температуре 77 К представлены на рис. 2.

Для пленок висмута, а также пленок с содержанием сурьмы > 8 ат% (см. рис. 2, a, c, d) во всем диапазоне КТР подложек наблюдается энергетическое перекрытие

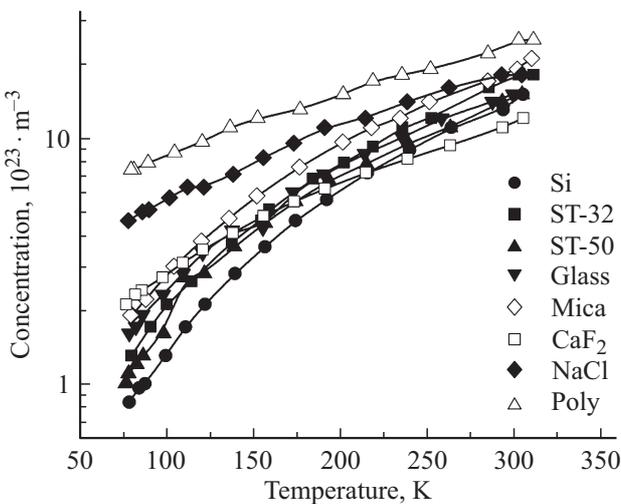


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации носителей заряда в пленках чистого висмута толщиной 1000 нм на различных подложках.

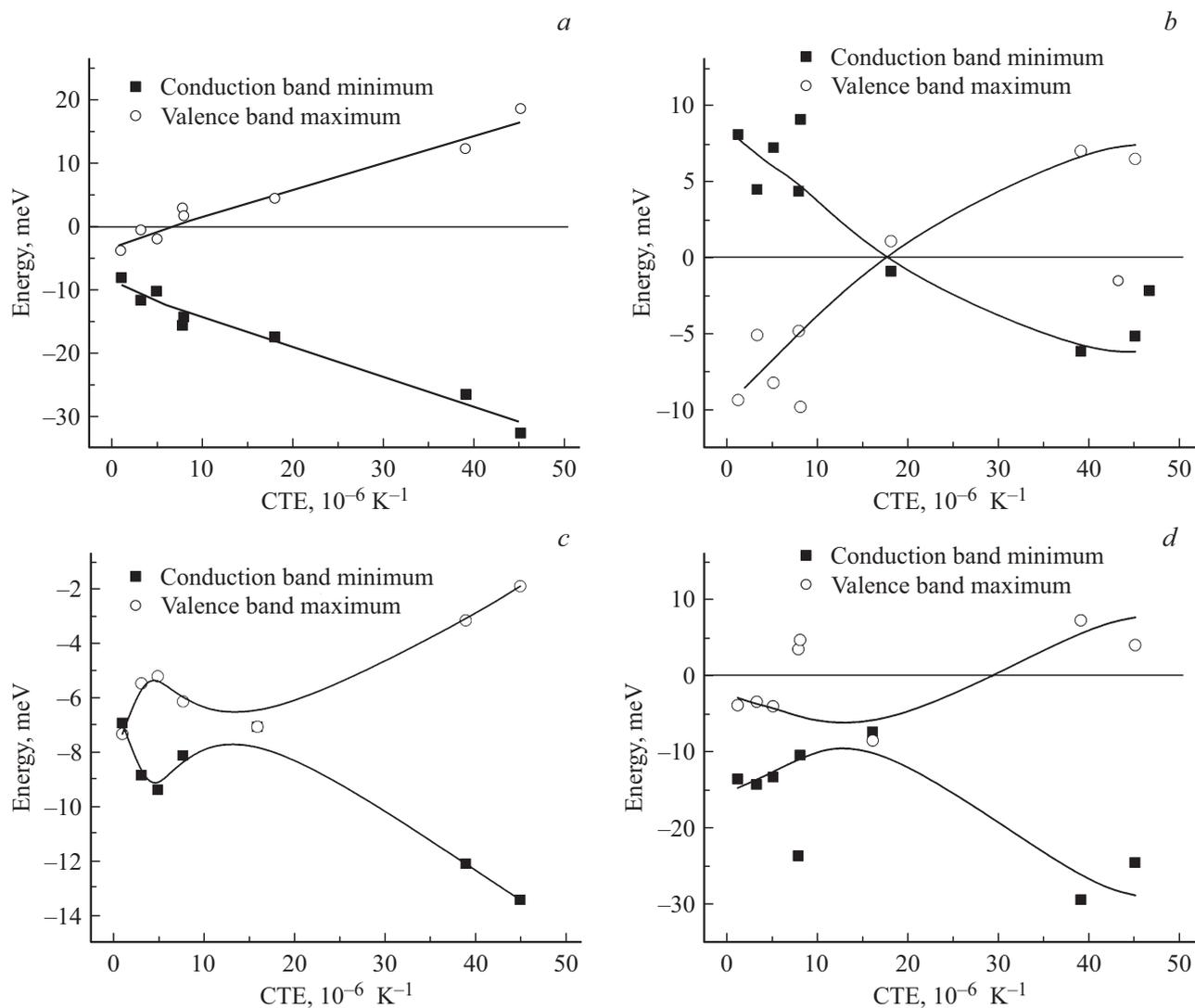


Рис. 2. Положение энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости тонких пленок чистого висмута (а), $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ (b), $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ (c), $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ (d) толщиной 1000 нм на различных подложках при температуре 77 К. CTE — коэффициент температурного расширения.

валентной зоны и зоны проводимости, в то время как для пленок составов с 3–8 ат% Sb (см. рис. 2, b) на зависимости от КТР подложки, существуют области, в которых наблюдается как энергетическое перекрытие, так и энергетический зазор.

Из приведенных данных следует, что при увеличении КТР подложки положение дна зоны проводимости понижается на энергетической шкале, в то время как положение потолка валентной зоны повышается. Для пленок на подложках с КТР больше, чем КТР материала пленки, величина энергетического перекрытия увеличивается. В результате этого в пленках всех исследованных составов на подложках с большим КТР (NaCl, полиимид) наблюдается энергетическое перекрытие зоны проводимости и валентной зоны.

В отличие от пленок других составов, для пленок состава с 5 ат% Sb наблюдается симметричное расположе-

ние энергетических экстремумов валентной зоны и зоны проводимости относительно уровня Ферми. Поскольку в висмуте и сплавах висмут–сурьма минимум зоны проводимости находится в точке L зоны Бриллюэна, можно предположить, что максимум валентной зоны тонких пленок данного состава также расположен в точке L , поскольку для данного состава симметричными электронным и дырочным экстремумами являются экстремумы именно в этой точке. Это несколько неожиданно, поскольку для монокристаллов $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ актуальным является экстремум валентной зоны в точке T .

Для состава с 15 ат% Sb уровень Ферми оказывается глубоко внутри зоны проводимости, что в совокупности с зависимостью положения энергетических экстремумов от КТР подложки может указывать на увеличение плотности состояний валентной зоны и может быть связано с актуализацией зоны „тяжелых“ дырок в точке H .

4. Обсуждение результатов

В работе [5] проведено исследование влияния несоответствия постоянной решетки пленки и подложки, в результате чего ультратонкая пленка висмута находилась в условиях плоскостного сжатия. Расчет из первых принципов, проведенный в этой работе, показал, что в условиях сильного плоскостного сжатия существенно увеличивается энергетическое перекрытие экстремумов в точках L и T . При плоскостном растяжении величина перекрытия уменьшается и переходит в энергетический зазор, причем при сильных деформациях актуальным становится экстремум в окрестности точки Γ .

Пленки на подложках с большим КТР при понижении температуры испытывают плоскостное сжатие, поэтому увеличение концентрации носителей заряда в них полностью согласуется с результатами расчетов, приведенными в [5]. В пленках на подложках с КТР, меньшим, чем КТР материала пленки, которые испытывают плоскостное растяжение, концентрация носителей заряда уменьшается, что также согласуется с [5].

Некоторые возмущения, возникающие на зависимости положения энергетических экстремумов от КТР подложки для составов с содержанием $\text{Sb} > 8 \text{ ат}\%$, могут быть связаны с возрастанием роли дырочного экстремума в точке H .

5. Заключение

Таким образом, в работе представлены результаты оценки параметров зонной структуры тонких пленок системы висмут–сурьма в условиях плоскостной деформации, вызванной различием КТР материалов пленки и подложки.

Обнаружено значительное влияние несоответствия КТР материалов пленки и подложки на параметры зонной структуры материала пленки. Во всем диапазоне исследованных составов увеличение КТР подложки приводит к увеличению концентрации носителей заряда. Это указывает на существенное различие механизмов изменения зонной структуры вследствие плоскостной деформации пленки и введения атомов сурьмы [3].

Увеличение КТР подложки сопровождается повышением положения потолка валентной зоны и понижением положения дна зоны проводимости относительно уровня Ферми. Уменьшение КТР подложки приводит к обратному эффекту. В результате этого в пленках на подложках с большим КТР (NaCl , полиимид) во всем диапазоне исследованных составов наблюдается полуметаллическое состояние.

Симметричное расположение энергетических экстремумов относительно уровня Ферми в пленках состава $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$ может быть связано с актуализацией электронного и дырочного экстремумов в точке L , что отличается от ситуации в массивных монокристаллических образцах данного состава, где актуальным являются

электронный экстремум в точке L и дырочный в точке T зоны Бриллюэна. Данный результат может быть непосредственно использован при исследовании бесщелевого состояния в тонкопленочных образцах системы висмут–сурьма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (в рамках государственного задания, проект № 3.4856.2017/8.9) и РФФИ, грант № 18-32-00430.

Список литературы

- [1] В.А. Комаров. В сб.: *Термоэлектрики и их применения. Докл. VIII Межгос. семинара* (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2002) с. 237.
- [2] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова. *ФТТ*, **58** (3), 605 (2016).
- [3] В.А. Комаров, А.В. Суслов, М.В. Суслов. *ФТП*, **51** (6), 736 (2017).
- [4] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, А.В. Суслов, М.В. Суслов. *Письма ЖТФ*, **44** (11), 71 (2018).
- [5] T. Hirahara, N. Fukui, T. Shirasawa, M. Yamada, M. Aitani, H. Miyazaki, M. Matsunami, S. Kimura, T. Takahashi, S. Hasegawa, K. Kobayashi. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 227401 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Band structure parameters of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 \leq x \leq 0.15$) thin films on substrates with different thermal expansion

A.V. Suslov¹, V.M. Grabov¹, V.A. Komarov¹,
E.V. Demidov¹, S.V. Senkevich², M.V. Suslov¹

¹ Herzen State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The report presents the positions of the conduction and valence band extremes in relation to the chemical potential of the thin bismuth–antimony films (from 0 to 15 at% Sb) on substrates with different thermal expansion. The results are based on the galvanomagnetic properties study of thermal deposited thin films. A significant increase in the concentration of charge carriers in films on substrates with a large thermal expansion was found. The results of calculating the valence band and the conduction band positions at 77 K, depending on the thermal expansion coefficient of the substrate used, are presented. The thin films plane deformation caused by the difference in the film and substrate materials thermal expansion leads to a change in the positions of the conduction band and the valence band of the films relative to their positions in a single crystal with corresponding composition.