

Особенности проявления квантового размерного эффекта в явлениях переноса в тонких пленках висмута на подложках из слюды

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

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

E-mail: demidov_ev@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Для тонких пленок висмута на слюде исследованы зависимости удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла от толщины образца при температуре 77 К. Обнаружены квантовые размерные осцилляции электрических и гальваномагнитных свойств для пленок толщиной < 50 нм. Произведена оценка длины свободного пробега носителей заряда. Обсуждаются причины отклонения наблюдаемых экспериментальных зависимостей от простой теории квантового размерного эффекта в полуметаллических пленках.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47718.27

1. Введение

В связи с бурным развитием нанотехнологий актуальным является изучение закономерностей проявления квантовых эффектов в нанобъектах. Одним из таких эффектов является квантовый размерный эффект (КРЭ), проявляющийся в периодическом изменении плотности состояний носителей заряда при изменении толщины пленки. Необходимым условием для наблюдения данного эффекта является небольшая толщина пленки, порядка длины волны де Бройля λ носителей заряда или нескольких значений в направлении, перпендикулярном поверхности пленки [1]. Периодическое изменение плотности состояний вызывает аналогичное изменение физических свойств, зависящих от нее.

Особенно подробно исследован КРЭ на низкоразмерных объектах кристаллического висмута вследствие малых значений эффективных масс и энергии Ферми и большого значения длины волны де Бройля носителей заряда.

Несмотря на экспериментальное подтверждение квантового размерного эффекта на качественном уровне, количественная интерпретация экспериментальных результатов в полуметаллах типа висмута вызывает большие трудности. Укажем несколько основных проблем.

1) Значения периода осцилляций электрических и гальваномагнитных свойств в работах большинства авторов для пленок одних и тех же веществ существенно различаются и часто не совпадают с оценками величины $\lambda/2$ [2–11].

2) Максимальные значения толщины пленок, при которых наблюдается КРЭ, для пленок одних и тех же веществ, полученных в схожих технологических режимах, имеют существенные различия [2–11].

3) В большинстве работ наблюдается более слабое, чем это следует из простой теории, температурное затухание амплитуды осцилляций.

Существует несколько работ, в частности работы [12,13], в которых теоретически обосновывается расхождение выводов простой теории с экспериментом в части третьей проблемы. Однако по первым двум вопросам проблема актуальна.

Целью данной работы является попытка установления причин существенного различия в проявлении КРЭ в различных экспериментах путем проведения комплексных исследований, включающих наряду с изучением электрических свойств исследования структуры и контроль толщины с применением методов атомно-силовой микроскопии, расчетом концентрации и подвижности носителей заряда.

Трудности наблюдения и интерпретации КРЭ в висмуте обусловлены многодолинной зонной структурой, большой анизотропией физических свойств и сложностью получения монокристаллических пленок с заданной контролируемой кристаллографической ориентацией. На некоторых подложках, в частности на подложках из слюды, методом термического напыления в высоком вакууме можно получить текстурированные пленки висмута с ориентацией оси C_3 всех кристаллитов перпендикулярно плоскости подложки при согласованной антипараллельной ориентации осей C_2 соседних кристаллитов [14]. В таких пленках размерное квантование определяется энергетическим спектром электронов и дырок в направлении оси C_3 , длина волны де Бройля $\lambda_3 = h/\sqrt{2E_F m_3^*}$ для которых при 77 К составляет 67 и 11 нм соответственно.

2. Методика эксперимента

Пленки висмута были получены методом электронно-лучевого испарения в вакууме на уровне остаточного давления $\sim 10^{-6}$ Па. Для испарения использовалась мишень Вi чистоты 99.999%. Скорость осаждения веще-

ства на подложку составляла ~ 0.1 нм/с. Температура подложки в процессе напыления стабилизировалась и составляла 413 К. Сразу после получения пленки отжигались без нарушения вакуума при температуре 473 К в течение 1 ч. Скорость напыления и толщина пленок в процессе напыления контролировались кварцевым измерителем толщины. Получены пленки толщиной от 15 до 150 нм.

Измерение толщины готовой пленки проводилось методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме по специально разработанной методике, с использованием избирательного химического травления границ кристаллитов [15]. Использование указанной методики позволило обеспечить погрешность измерения толщины тонких пленок, не превышающую 5%.

Для исследования электрических свойств пленок висмута термическим напылением формировались контактные площадки из меди.

В качестве подложки использована слюда (мусковит) марки SOB (толщина пластин 0.005–0.04 мм). Подготовка подложки к напылению осуществлялась путем длительного (> 4 ч) отжига в рабочем вакууме при температуре не ниже 423 К.

Исследование структуры пленок проведено на сканирующем зондовом микроскопе Solver-P47Pro фирмы NT-MDT, рентгеновском дифрактометре „ДРОН-7“ фирмы Буревестник и растровом электронном микроскопе EVO-40 с дифрактометрическим модулем фирмы Carl Zeiss. Размер кристаллитов определен с точностью $\sim 10\%$.

Исследование электрических и гальваномагнитных свойств (удельное сопротивление, магнетосопротивление, коэффициент Холла) проводилось по классической методике на постоянном токе, при постоянном магнитном поле и температуре 77 К.

Погрешность измерения удельного сопротивления и коэффициента Холла составляла 10%. Относительное магнетосопротивление измерялось с погрешностью 5%.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Структура тонких пленок

Исследования структуры полученных пленок висмута методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифракции обратно рассеянных электронов показали, что все пленки имеют крупноблочную текстурированную структуру с ориентацией плоскости (111) параллельно плоскости подложки и состоят из 2 типов блоков, характеризующихся противоположной ориентацией оси C_2 .

Исследования показали, что с увеличением толщины пленки (d) происходит увеличение среднего размера кристаллитов (D), при этом в диапазоне толщин 25–70 нм на зависимости наблюдается плато с размером кристаллитов ~ 0.8 мкм (рис. 1). Для пле-

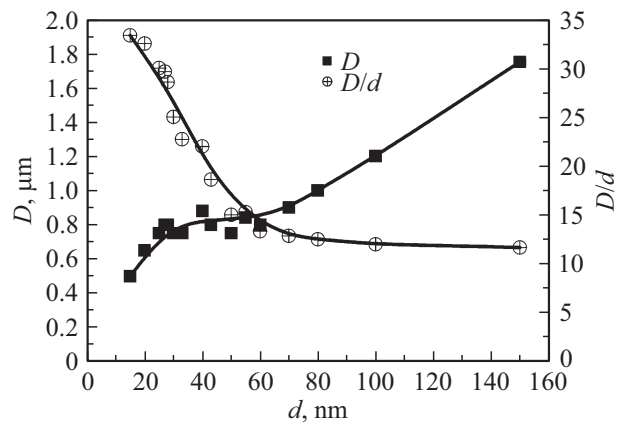


Рис. 1. Зависимости размеров кристаллитов D и отношения (D/d) от толщины d пленки висмута.

нок толщиной < 50 нм при росте толщины происходит значительное уменьшение отношения размеров кристаллитов и толщины пленки. Скорость изменения составляет ~ 0.6 нм $^{-1}$. Для более толстых пленок это отношение уменьшается с существенно меньшей скоростью, 0.02 нм $^{-1}$.

3.2. Электрические и гальваномагнитные коэффициенты

На рис. 2 представлены зависимости удельного сопротивления (ρ) и коэффициента Холла (R) от толщины пленки (d) при температуре 77 К. Для пленок толщи-

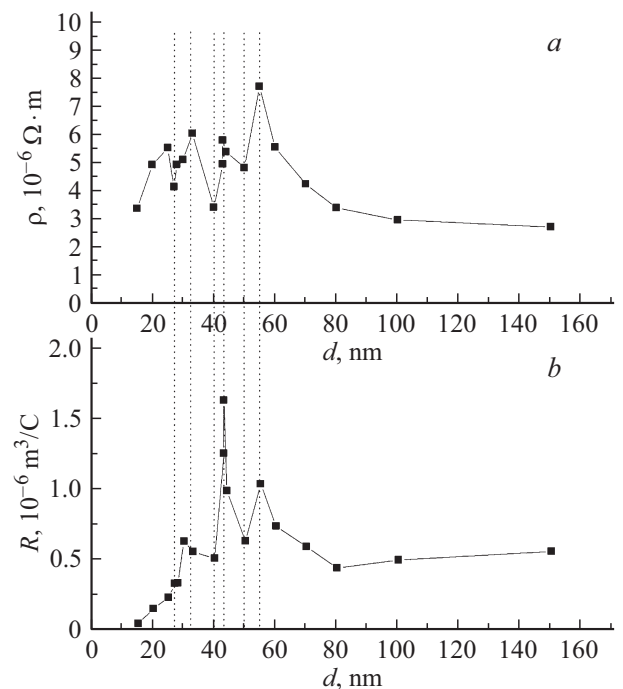


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления (а) и коэффициента Холла (b) пленок висмута на слюде от толщины пленки. Температура измерений 77 К.

ной < 50 нм зависимость указанных коэффициентов от толщины пленки носит осциллирующий характер. Для больших толщин осцилляции резко пропадают, удельное сопротивление и коэффициент Холла монотонно уменьшаются с увеличением толщины пленки. Особо отметим, что осцилляционные зависимости удельного сопротивления и коэффициента Холла находятся в фазе. Это указывает на то, что осцилляции обусловлены размерным квантованием энергетического спектра электронов. В случае дырок эти зависимости находились бы в противофазе. Этот вывод легко сделать, учитывая то обстоятельство, что при реализации квантового эффекта причина для осцилляционных зависимостей электрических и гальваномагнитных коэффициентов общая: скачки плотности состояний. При этом в проводимость электроны и дырки вносят суммарный вклад, а в коэффициент Холла разностный.

Из рис. 2 видно, что период осцилляций составляет 12–13 нм, что существенно меньше предполагаемых значений, соответствующих $\lambda_3/2 = 30$ нм для энергетического спектра электронов массивного висмута.

3.3. Концентрация, подвижность и длина свободного пробега носителей заряда

С целью выяснения причин различия теоретически предсказанного и экспериментально наблюдаемого значений периода осцилляций на основе измеренных электрических и гальваномагнитных коэффициентов (удельное сопротивление или проводимость σ , магнетосопротивление $\Delta\rho/B^2$, коэффициент Холла R) в предположении изотропности длины свободного пробега носителей заряда в плоскости подложки получена оценка концентрации и подвижности носителей заряда в исследуемых тонких пленках висмута.

Для определения концентрации и подвижности носителей заряда в работе использовали стандартные уравнения для электрических и гальваномагнитных коэффициентов (σ , $\Delta\rho/B^2$, R) кристаллов типа висмута в слабом магнитном поле B [16], считая, что электронный энергетический спектр в пленках такой же, как в объемном монокристалле висмута. Однако данная система уравнений содержит 4 параметра и 3 уравнения. При анализе явлений переноса в высокосоввершенных массивных кристаллах висмута часто используют приближения изотропности времени релаксации. В высокодефектных образцах более применимо приближение изотропности длины свободного пробега [17,18], поэтому в случае пленок при толщинах много меньше длины свободного пробега носителей заряда в массивном кристалле возможно применение приближения изотропности длины свободного пробега (L) в плоскости подложки ($L_1 = L_2$). Используя это предположение, дополним систему уравнений для σ , $\Delta\rho/B^2$, R следующим выражением:

$$\frac{u_1^-}{u_2^-} = \sqrt{\frac{m_2^-}{m_1^-}} \approx 14.5, \quad (1)$$

где m_1^- и m_2^- — эффективные массы электронов, u_1^- , u_2^- — подвижности.

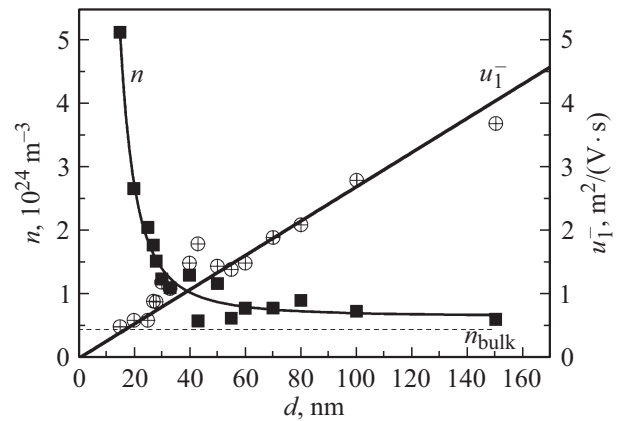


Рис. 3. Зависимости концентрации (n) и подвижности (u_1^-) носителей заряда от толщины пленок висмута.

Численным решением системы указанных четырех уравнений с использованием полученных экспериментальных результатов рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда.

На рис. 3 представлены зависимости концентрации и подвижности носителей заряда в пленках висмута от толщины. В пленках висмута толщиной > 50 нм концентрация носителей заряда близка к ее значениям в массивном монокристалле висмута. При уменьшении толщины пленок висмута концентрация носителей заряда возрастает по отношению к массивному висмуту, и ее рост достигает десятикратного значения для пленки толщиной 15 нм. Очевидно, что такой рост концентрации должен сказаться на длине волны де Бройля λ носителей заряда. С использованием соотношения энергии Ферми (E_F), концентрации (n) и эффективной массы (m^*) носителей заряда для вырожденного электронного газа в трехмерном случае

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2)$$

и выражения для длины волны де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2E_F m^*}$ получим $\lambda = 2\pi/(3\pi^2 n)^{1/3}$, т.е. $\lambda \propto 1/\sqrt[3]{n}$. При росте концентрации носителей заряда на порядок λ для электронов уменьшается более чем в 2 раза и составляет в направлении оси $C_3 \sim 30$ нм; таким образом, период квантовых осцилляций в этом случае должен составлять ~ 15 нм. С учетом грубости представленных оценок полученное значение λ можно считать находящимся в удовлетворительном соответствии с периодом осцилляций, наблюдаемым в данном эксперименте.

Электронный спектр кристаллов висмута весьма чувствителен к различным воздействиям, в частности к деформациям, обусловленным различным температурным расширением материалов пленки и подложки [19]. Поэтому одной из возможных причин существенного расхождения периода осцилляций у разных авторов при наблюдении квантового размерного эффекта является

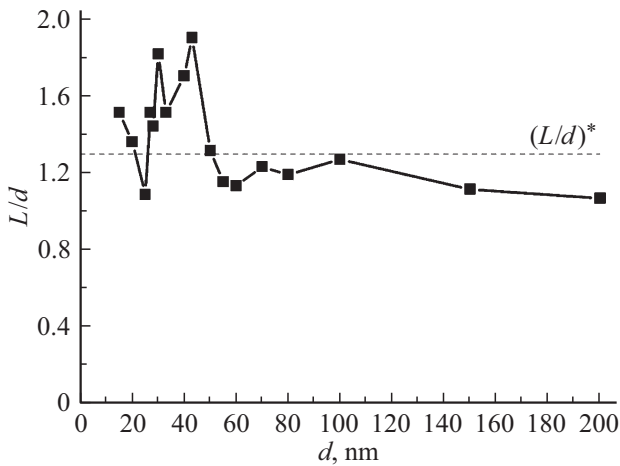


Рис. 4. Зависимость отношения длины свободного пробега к толщине (L/d) от толщины пленки висмута.

различная степень изменения электронного спектра тонких пленок по отношению к массивному висмуту.

Для дальнейшего анализа результатов проведем оценку длины свободного пробега L электронов в плоскости (111) пленок висмута, параллельной плоскости подложки. Для этого используем полученные значения подвижностей и следующее выражение:

$$L = \frac{1}{|e|} u_1^- \sqrt{2E_F m_1^-^*}. \tag{3}$$

На рис. 4 представлена зависимость отношения длины свободного пробега электронов к толщине пленки от толщины пленки висмута.

Несмотря на существенный разброс полученных значений, хорошо просматривается слабая тенденция к уменьшению отношения длины свободного пробега электронов к толщине пленки при увеличении последней. Эта тенденция находится в полном согласии со структурными исследованиями полученных пленок, представленными на рис. 1.

На рис. 4 можно выделить некий уровень $(L/d)^*$, показанный штриховой линией, ниже которого КРЭ перестает наблюдаться. В нашем эксперименте это наблюдается для пленок толщиной > 50 нм. Уменьшение соотношения L/d с толщиной и достижение некоторого критического его значения, по-видимому, и является причиной резкого прекращения проявления квантового размерного эффекта. Попробуем произвести количественную оценку высказанного предположения.

В соответствии с выражением (3) мы оценили длину свободного пробега электронов в плоскости подложки, а размерное квантование определяется энергетическим спектром электронов в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. КРЭ исчезает, если толщина пленки превышает длину свободного пробега вдоль оси C_3 , но из-за анизотропии свойств значение отношения $(L/d)^*$ должно отличаться от 1, что и наблюдается в

эксперименте (рис. 2 и 4). Оценим соотношение длины свободного пробега в плоскости пленки и перпендикулярно ей. Используя приближение изотропности времени релаксации для висмута, выражение (3) и значения эффективных масс электронов в массивном висмуте, легко получить

$$\frac{L_1^-}{L_3^-} = \sqrt{\frac{m_3^*}{m_1^*}} \approx 1.35. \tag{4}$$

Видно, что полученное значение хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым критическим значением $(L/d)^*$, при котором толщина пленки становится больше длины свободного пробега электронов и перестает проявляться квантовый размерный эффект.

Вследствие малой скорости уменьшения L/d при увеличении толщины пленки небольшое изменение качества структуры тонких пленок будет приводить к существенному изменению максимальной толщины, при которой проявляется КРЭ в тонких пленках висмута. По-видимому, это является одной из причин большого разнообразия в различных экспериментальных работах интервала толщин, при которых наблюдается КРЭ для пленок висмута, полученных даже в схожих условиях.

4. Заключение

Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что в пленках висмута толщиной > 50 нм значение концентрации носителей заряда близко к ее значениям в массивном монокристалле висмута, что соответствует неизменности энергетического спектра носителей заряда, а изменение электрических и гальваномагнитных коэффициентов обусловлено ограничением подвижности носителей заряда поверхностью пленки.

Для пленок толщиной < 50 нм обнаружены осцилляции электрических и гальваномагнитных коэффициентов в зависимости от толщины пленки, соответствующие квантованию энергетического спектра электронов. Осуществлена оценка длины свободного пробега для электронов, и установлено, что при достижении толщины пленки большего значения, чем длина свободного пробега электронов в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, размерный эффект пропадает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (в рамках государственного задания, проект № 3.4856.2017/8.9) и РФФИ, грант № 18-32-00242.

Список литературы

- [1] В.Б. Сандомирский. ЖЭТФ, **52** (1), 158 (1967).
- [2] E.A. Sedov, K.P. Riikonen, K.Y. Arutyunov. npj Quantum Materials, **2** (18), 1 (2017).

- [3] E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, S. Lyubchenko, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **82** (16), 2628 (2003).
- [4] A.V. Butenko, Dm. Shvarts, V. Sandomirsky, Y. Schlesinger. *Physica B*, **284–288**, 1942 (2000).
- [5] V.N. Lutskiy, T.N. Pinsker. *Thin Sol. Films*, **66** (1), 55 (1980).
- [6] H. Asahi, T. Humoto, A. Kawazu. *Phys. Rev. B*, **9**, 3347 (1974).
- [7] M.I. Elinson, V.A. Volkov, V.N. Lutskiy, T.N. Pinsker. *Thin Sol. Films*, **12** (2), 383 (1972).
- [8] N. Garcia, Y.H. Kao, M. Strongin. *Phys. Rev. B*, **5** (6), 2029 (1972).
- [9] Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин, В.В. Андреевский. *ЖЭТФ*, **60**, 669 (1971).
- [10] R.A. Hoffman, D.R. Frankl. *Phys. Rev. B*, **3**, 1825 (1971).
- [11] Е.П. Фесенко. *ФТТ*, **11**, 2647 (1969).
- [12] В.М. Поляновски. *ФТТ*, **30** (1), 23 (1988).
- [13] В.М. Поляновски. *ФТТ*, **30** (4), 1256 (1988).
- [14] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **52** (6), 1219 (2010).
- [15] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *ФТТ*, **50** (7), 1312 (2008).
- [16] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 2, 81 (2011).
- [17] Дж. Займан. *Электроны и фононы* (М., ИИЛ, 1962).
- [18] Ф.Д. Блатт. *Теория подвижности электронов в твердых телах* (М., Физматлит, 1963).
- [19] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова. *ФТТ*, **58** (3), 605 (2016).

Редактор Л.В. Шаронова

The quantum size effect specific features of in the transport phenomena in thin bismuth films on mica substrates

E.V. Demidov, V.M. Grabov, V.A. Komarov, A.N. Krushelnitskii, A.V. Suslov, M.V. Suslov

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

Abstract The dependences of the resistivity, magnetoresistance, and Hall coefficient on the sample thickness were studied for thin bismuth films on mica at 77 K. We discovered quantum size oscillations of electrical and galvanomagnetic properties for films with the thickness less than 50 nm. The charge carrier free path is estimated. The reasons for deviation of the observed experimental dependences from the simple quantum size effect theory in the semimetal films are discussed.