

REFERENCES

1. Shelimova L. E., Tomashik V. N. and Grytsiv V. I. The constitutional diagrams in semiconductor material science (the systems based on Si, Ge, Sn and Pb chalcogenides) (in Russian). Moscow: Nauka, 1991.
2. Bordovsky G., Marchenko A. and Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Application. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.

Н. С. Каблукова, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, Е. Е. Христич

ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В БЛОЧНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМЫ ВИСМУТ-СУРЬМА*

Рассматривается влияние подложки на гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках твердого раствора висмут-сурьма. Выделяется два основных механизма этого влияния: через совершенство структуры пленки (влияние на структуру пленки) и через деформацию, обусловленную несоответствием линейного расширения материала подложки и пленки. Приводится сравнение свойств блочных текстурированных пленок с монокристаллическими, полученными методом зонной перекристаллизации под покрытием.

Ключевые слова: висмут-сурьма, тонкие пленки, монокристаллические пленки, явления переноса, гальваномагнитные явления, размерный эффект, механическая деформация пленок.

*N. Kablukova, V. Komarov,
E. Demidov, E. Khristich*

The Influence of Thermal Expansion of the Substrate Material on the Transport Phenomena in Block and Single-crystal Films of Bismuth-Antimony.

The influence of the substrate on galvanomagnetic and thermoelectric properties of Bi-Sb thin films is studied. Two main mechanisms of the influence are revealed: via structure quality of films and via deformation due to the difference in thermal expansion coefficients of substrate and film materials. The comparison of properties of block textured and monocrystalline films made by the method of floating-zone refining under cover is carried out.

Keywords: bismuth-antimony, thin films, monocrystalline films, transport phenomena, galvanomagnetic phenomenon, size effect, mechanical deformation of films.

Тонкие металлические и полупроводниковые пленки представляют собой объекты с разнообразными физическими свойствами, при этом физические характеристики вещества в виде пленок могут существенно отличаться от свойств этих веществ в массивном кристалле. Это создает дополнительные проблемы в использовании пленок в качестве технических материалов и элементов аппаратуры, но одновременно изменчивость свойств тонких пленок расширяет возможности их практического применения. Знание основных закономерностей изменения свойств вещества при переходе к пленочному состоянию необхо-

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0891.

димо при создании пленочных материалов с заданными свойствами. В настоящее время возрос интерес к созданию активных материалов и устройств на основе тонкопленочных и наноструктур, что делает исследование закономерностей изменения физических свойств вещества при переходе от массивного состояния к низкоразмерному особо актуальным.

Одной из причин, приводящих к отличию физических свойств тонких пленок от свойств массивных кристаллов, является малость ее толщины по сравнению с параметрами, определяющими те или иные физические свойства. Это приводит к возникновению классического размерного эффекта, связанного с ограничением длины свободного пробега носителей заряда толщиной пленки. Для кинетических электронных свойств тонких металлических и полупроводниковых пленок существенным является взаимодействие носителей заряда с границами кристалла. Вторая причина, приводящая к отличию физических свойств пленок от массивных кристаллов, — это механическая деформация, возникающая из-за различия температурного расширения материала пленки и подложки [1; 2]. Для пленок полуметаллов такое влияние весьма существенно.

В работе исследовались пленки толщиной 500 нм, с компонентным составом твердых растворов висмут-сурьма с содержанием сурьмы 3, 5, 8 и 12 атомных процента. Пленки получали методом дискретного термического напыления в вакууме (10^{-5} мм. рт. ст.) на подложку при температуре 410 К. После напыления подвергались отжигу при температуре 540 К. Монокристаллические пленки получали методом зонной перекристаллизации под покрытием пленки висмут-сурьма, полученной термическим напылением [3]. В качестве подложек использовались слюда мусковит и полиимидная пленка. Выбор материала подложек обусловлен в основном двумя причинами. Во-первых, слюда имеет совершенную кристаллическую структуру и оказывает ориентирующее действие на структуру конденсата, в отличие от полиимида, который такого действия не оказывает. Во вторых, они имеют существенно различающийся температурный коэффициент линейного расширения у слюды — $(7,5-8,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, у полиимида — $(30-50) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в то время как у висмута и сплава висмут-сурьма равен $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это приводит к тому, что, при температуре, ниже температуры формирования пленки, она испытывает плоскостное растяжение на подложке из слюды и плоскостное сжатие на подложке из полиимида.

Концентрация сурьмы в твердом растворе контролировалась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, а также с использованием рентгеноструктурного анализа по изменению межплоскостных расстояний.

Исследование структуры пленок с помощью рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии показало, что полученные термическим напылением пленки имеют блочную структуру с ориентацией тригональной оси нормально к плоскости подложки. Пленки, полученные зонной перекристаллизацией, имеют монокристаллическую структуру с ориентацией тригональной оси нормально к плоскости подложки. Малая полуширина дифракционных максимумов на дифрактограммах указывает на однородное распределение сурьмы по объему пленки.

На полученных пленках проведено исследование гальваномагнитных и термоэлектрических свойств при температуре от 80 К до 300 К и магнитном поле до 0,65 Тл.

На рис. 1 и рис. 2 представлены зависимости удельного сопротивления от температуры пленок толщиной 0,5 мкм с различным содержанием сурьмы. Во всех пленках как на слюде, так и на полиимиде, удельное сопротивление возрастает при понижении температуры. Удельное сопротивление пленок на одинаковых подложках при 77 К увеличивается с увеличением концентрации сурьмы в сплаве. При температуре 300 К удельное сопротивление пленок на одинаковой подложке почти совпадает. Сравнение удельного сопротивле-

ния при 77 К пленок на подложках из слюды и полиимида показывает, что удельное сопротивление на полиимидной подложке более, чем в два раза, меньше, чем у пленки с аналогичной структурой на подложке из слюды.

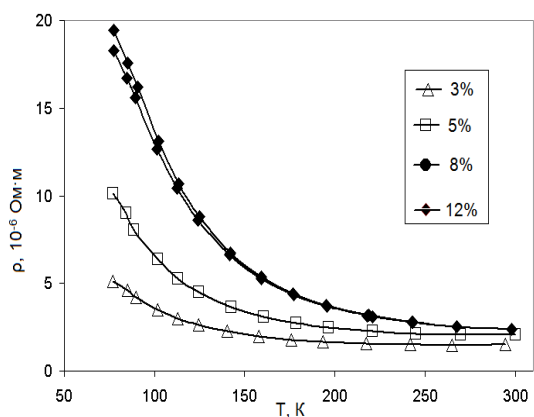


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления блочных пленок сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ на подложке из слюды

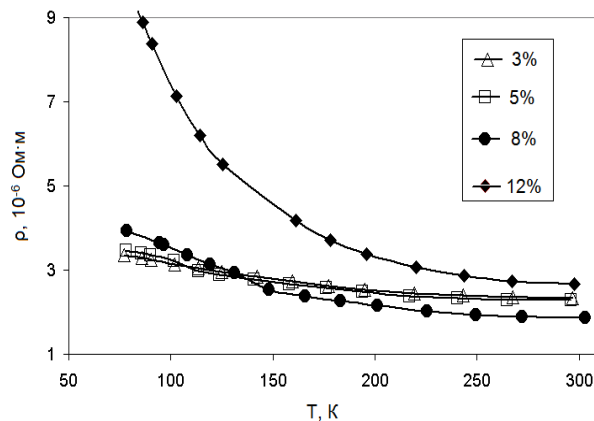


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления блочных пленок сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ на подложке из слюды

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости относительного магнетосопротивления для тех же пленок. Как следует из рисунков, относительное магнетосопротивление пленок на подложке из слюды больше, чем на подложке из полиимида. Максимальное значение относительного магнетосопротивления имеют пленки 3 и 5 ат. % Sb на слюде. Максимальное значение относительного магнетосопротивления пленок на полиимиде соответствует раствору 5 и 8 ат. % Sb. Такое различие в значении магнетосопротивления отчасти обусловлено более совершенной кристаллической структурой этих пленок.

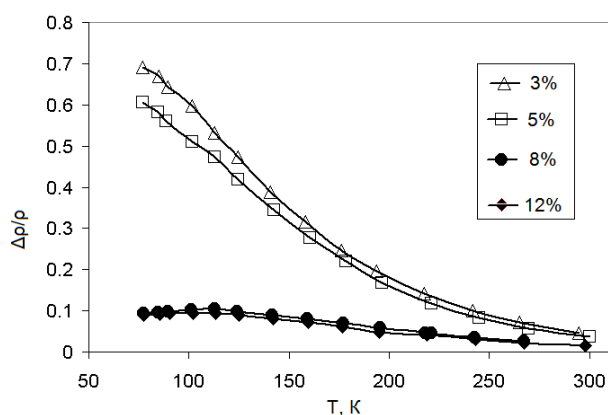


Рис. 3. Температурная зависимость магнетосопротивления в блочных пленках на подложке из слюды

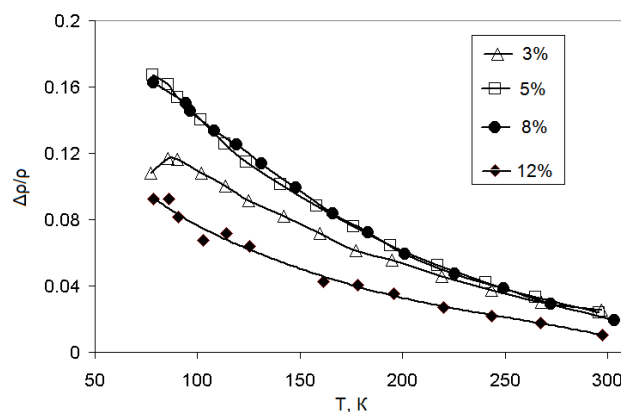


Рис. 4. Температурная зависимость магнетосопротивления в блочных пленках на подложке из полиимида

На рис. 5 и 6 приведены зависимости коэффициента Холла от температуры пленок на слюде и полиимиде.

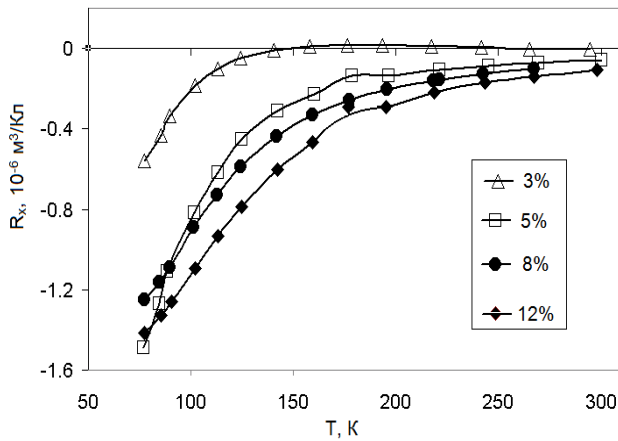


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента Холла в блочных пленках на подложке из слюды

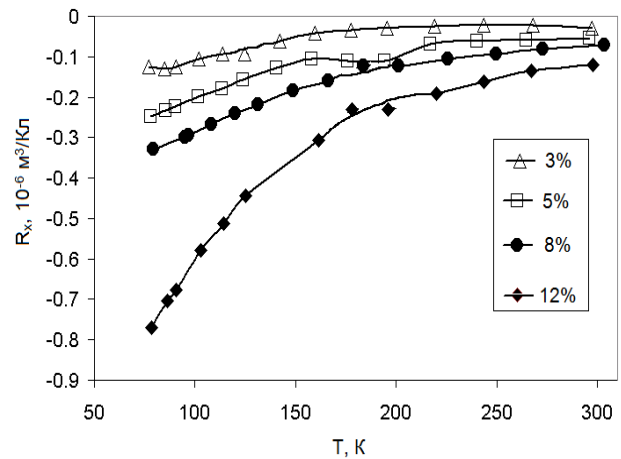


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента Холла в блочных пленках на подложке из полиимида

Коэффициент Холла во всех исследуемых образцах отрицательный и монотонно увеличивается по абсолютной величине при понижении температуры до 77 К. Следует отметить большую скорость возрастания значения Холла при низкой температуре в пленках на слюде. Различия в температурных зависимостях коэффициента Холла в пленках с одинаковым содержанием сурьмы на слюде и полиимиде возрастают с понижением температуры (рис. 7). Отрицательное значение коэффициента Холла возрастает с увеличением содержания сурьмы в пленках на обеих подложках.

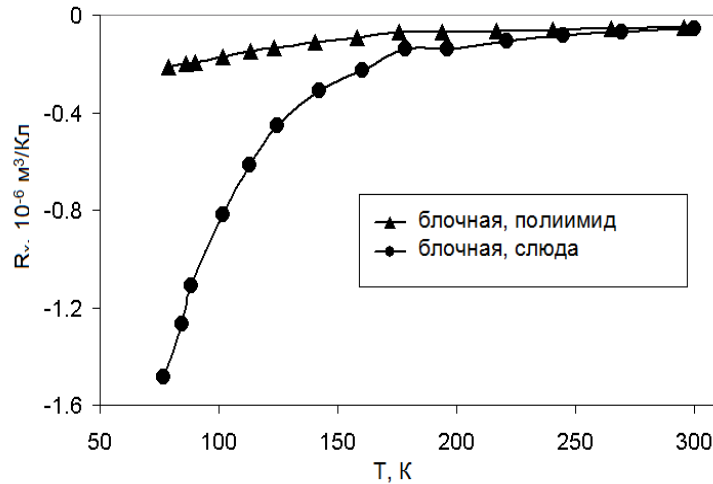


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициента Холла в блочных пленках состава $Bi_{19.5}Sb_5$

Таким образом, полученные нами температурные зависимости гальваномагнитных коэффициентов для пленок твердого раствора висмут-сурьма на двух типах подложек существенно различаются. Такое различие можно объяснить деформациями, возникающими в пленке из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения материалов пленки и подложки. Эти деформации имеют плоскостной характер: при температуре ниже температуры формирования пленки висмут-сурьмы на слюде испытывают плоскост-

ное растяжение, а на полиимиде — плоскостное сжатие. Если учитывать ориентацию кристаллитов пленки, то ясно, что такая деформация эквивалентна одноосной деформации вдоль тригональной оси. Как отмечается в работах [4; 5], такая деформация приводит к изменению перекрытия L- и T-зон, что приводит, в свою очередь, к изменению концентрации носителей заряда в пленках. На подложке из слюды происходит уменьшение перекрытия и уменьшение концентрации носителей заряда, а на полиимиде — к увеличению перекрытия и концентрации носителей заряда. Уменьшение концентрации носителей заряда сопровождается ростом их подвижности. Описанные изменения в полной мере объясняют различия, наблюдаемые для пленок на слюде и полиимиде.

Важным фактором, который оказывает значительное влияние на свойства пленок, является классический размерный эффект. Но не следует считать его связанным только с ограничением длины свободного пробега носителей заряда толщиной пленки. Термически напыленная пленка — это текстурированный поликристалл, и она содержит много межкристаллических границ, на которых также наблюдается дополнительное рассеяние носителей заряда. Это рассеяние аналогично рассеянию на поверхности пленок, которое имеет смысл размерного эффекта. Для проверки этого предположения были проведены специальные исследования. Объектом исследования был выбран сплав 5% висмут-сурьмы в двух возможных модификациях пленки — блочной и монокристаллической.

На рис. 8 и 9 приведенные температурные зависимости удельного сопротивления и магнетосопротивления двух пар пленок на подложках из слюды и полиимида. Пленки одинаковой толщины и в паре различаются степенью совершенства кристаллической структуры: одна из них — блочная, рассмотренная выше, другая — монокристаллическая (отсутствуют межкристаллические границы). На рисунках хорошо заметно влияние межблочных границ. Удельное сопротивление у блочных пленок как на слюде, так и на полиимиде, больше, а магнетосопротивление — меньше, чем у монокристаллических пленок на аналогичных подложках. Такое различие температурных зависимостей в блочных и монокристаллических пленках указывает на то, что существенное влияние на свойства оказывают сами границы блоков кристаллическости. В блочных пленках их достаточно много, в то время как в монокристаллических пленках они отсутствуют, совпадают с границами самой пленки.

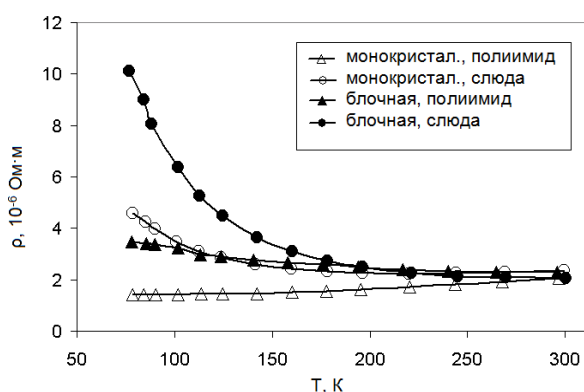


Рис. 8. Температурная зависимость удельного сопротивления блочных и монокристаллических пленок состава $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$

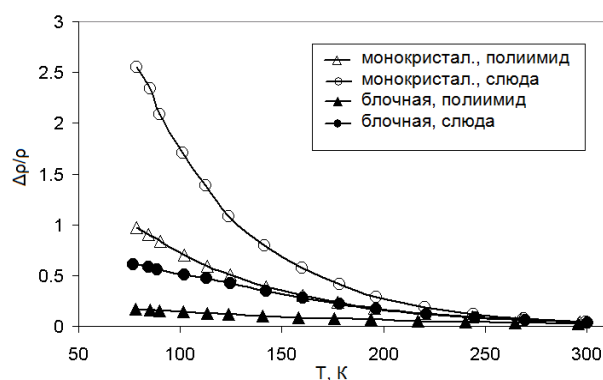


Рис. 9. Температурная зависимость магнетосопротивления блочных и монокристаллических пленок состава $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$

На рис. 10 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для монокристаллических и блочных пленок на слюде и полиимиде. В блочных пленках коэффициент Холла имеет отрицательное значение, при этом при понижении температуры пленки коэффициент Холла увеличивает свое абсолютное значение, но на полиимиде оно существенно меньше. В монокристаллических пленках при понижении температуры коэффициент Холла становится положительным и возрастает по абсолютной величине для пленок на полиимиде, в пленке на слюде вначале наблюдается рост положительного значения, но при дальнейшем уменьшении температуры наблюдается уменьшение абсолютного значения коэффициента Холла и переход его в отрицательную область.

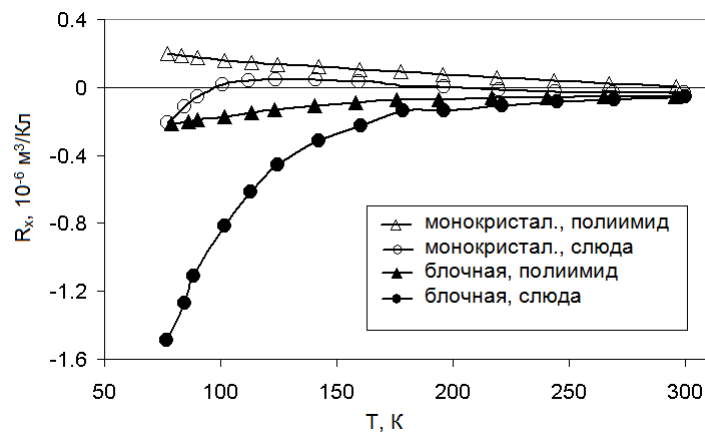


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента Холла в блочных и монокристаллических пленках состава $\text{Bi}_{19}\text{Sb}_5$

Наши исследования показали, что рассеяние носителей заряда имеет вид размерного эффекта на размерах кристаллитов. Полуметаллы системы висмут-сурьма имеют большую анизотропию как в электронной, так и в дырочной подсистемах, при этом максимальная подвижность электронов — вдоль тригональной оси, а подвижность дырок в тригональной плоскости. Наиболее ярким следствием этого являются результаты, представленные на рис. 10. В блочных пленках происходит ограничение подвижности и электронов и дырок. Коэффициент Холла сохраняет отрицательный знак. В монокристаллических пленках, где отсутствуют границы блоков, в большей степени ограничиваются электроны и коэффициент Холла изменяет знак на положительный.

Изменение энергетической структуры, вызванное деформацией пленки, может приводить к усилению или ослаблению действия размерного эффекта в зависимости от направления деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабов В. М., Иванов Г. А., Комаров В. А. Материалы для термоэлектрических преобразователей // Тезисы докладов IV Межгосударственного семинара. СПб., 1995. С. 63–65.
2. Комаров В. А. Термоэлектрики и их применение // Доклады VI Межгосударственного семинара (октябрь 1998 г.). СПб., 1999. С. 24–29.

3. *Грабов В. М., Комаров В. А., Демидов Е. В., Климантов М. М.* Явления переноса в монокристаллических пленках висмута // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2010. № 122.

4. *Брант Н. Б., Герман Р., Кульбачинский В. А.* Исследование валентной зоны у Bi и сплавов Bi-Sb при деформациях типа одноосного растяжения // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7.

5. *Кульбачинский В. А.* Изменение энергетического спектра у висмута и сплавов висмут-сурьма при сильных деформациях типа одноосного сжатия и растяжения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1978. 179 с.

REFERENCES

1. *Grabov V. M., Ivanov G. A., Komarov V. A.* Materialy dlja termoelektricheskikh preobrazovatelej, tezisy dokladov IV Mezghosudarstvennogo seminar. SPb., 1995. S. 63–65.

2. *Komarov V. A.* Termoelektriki i ih primenenie // Doklady VI Mezghosudarstvennogo seminar (oktjabr' 1998 g.). SPb., 1999. S. 24–29.

3. *Grabov V. M., Komarov V. A., Demidov E. V., Klimantov M. M.* Javlenija perenosa v monokristallicheskih plenkah vismuta // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. SPb., 2010. № 122.

4. *Brant N. B., German R., Kul'bachinskij V. A.* Issledovanie valentnoj zony u Bi i splavov Bi-Sb pri deformatsijah tipa odnoosnogo rastjazhenija // FTT. 1982. Т. 24. № 7.

5. *Kul'bachinskij V. A.* Izmenenie energeticheskogo spektra u vismuta i splavov vismut-sur'ma pri sil'nyh deformatsijah tipa odnoosnogo szhatija i rastjazhenija: Dis. ... kand. fiz.-mat. nauk. M., 1978. 179 s.