

УДК 538.9

## ВЛИЯНИЕ ПОДСЛОЯ СУРЬМЫ НА СТРУКТУРУ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТ–СУРЬМА (3 И 5 ат. % Sb) НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СЛЮДЫ

© 2021 г. Д. Д. Ефимов<sup>а</sup>, В. А. Комаров<sup>а, \*</sup>, В. М. Грабов<sup>а</sup>, Е. В. Демидов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, 191186 Россия

\*e-mail: va-komar@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

Проведены исследования влияния подслоя сурьмы (10 нм) на структуру и гальваномагнитные свойства пленок висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % толщиной до 1 мкм, полученных дискретным вакуумным напылением, а также пленок, перекристаллизованных методом зонной плавки. В случае использования подслоя сурьмы выявлены блоки со значительным отклонением тригональной оси от нормали к поверхности пленки. Площадь таких блоков увеличивается при увеличении концентрации сурьмы. В перекристаллизованных пленках при использовании подслоя сохраняется ориентация тригональной оси перпендикулярно плоскости пленки и улучшается адгезия к подложке. Монокристаллические пленки с подслоем сурьмы представляют интерес для изучения влияния возможностей деформационной инженерии для модификации зонной структуры тонких высокосовременных пленок твердого раствора висмут–сурьма с целью получения заданных свойств.

**Ключевые слова:** висмут, сурьма, сплав, тонкая пленка, подслой сурьмы, монокристаллическая пленка, атомно-силовая микроскопия, явления переноса.

DOI: 10.31857/S1028096021080045

### ВВЕДЕНИЕ

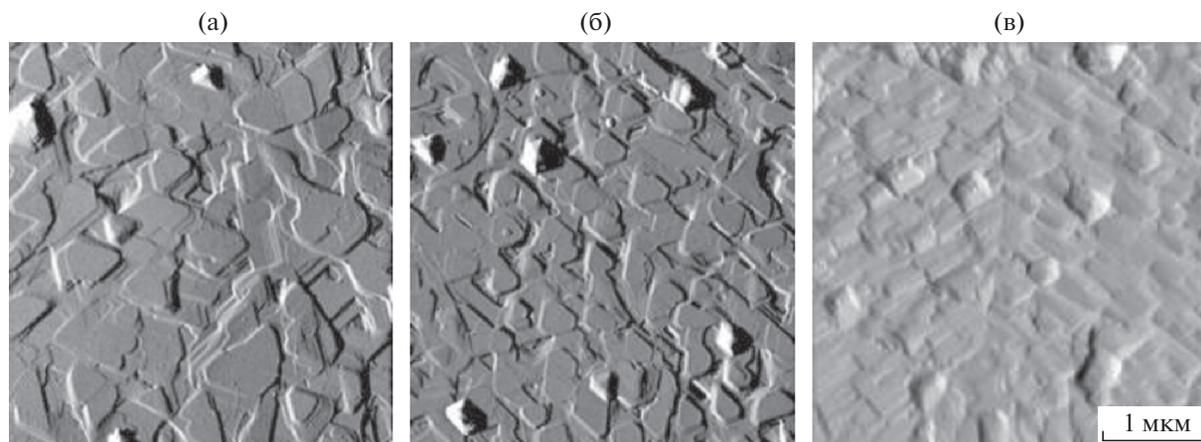
Физические свойства полуметаллов и узкозонных полупроводников очень чувствительны к деформации. Как показано в целом ряде работ [1–3], механическая деформация значительно изменяет электрические свойства как объемных кристаллов, так и тонких пленок полуметаллов и узкозонных полупроводников. Особенно следует отметить тонкие пленки этих веществ, которые всегда находятся в деформированном состоянии вследствие различного температурного расширения материала пленки и подложки [4–6]. Исследование влияния механической деформации кристаллической пленки на ее свойства имеет большое теоретическое и практическое значение, поскольку позволяет найти связь между параметрами кристаллической решетки материала и особенностями его электронного энергетического спектра. Это даст возможность использовать механические деформации как инструмент модификации зонной структуры материала для получения заданных свойств [7–10], т.е. осуществить тонкую подстройку энергетического спектра. В то же время следует отметить, что при ис-

следовании пленок висмута и твердого раствора висмут–сурьма иногда наблюдается частичное или полное снятие деформации в системе пленка–подложка и изменение свойств пленочного кристалла, что, вероятнее всего, связано с недостаточной адгезией пленки к подложке. Особенно это относится к пленкам, подвергнутым зонной перекристаллизации под покрытием [11].

В работе проведены исследования влияния тонкого (10 нм) подслоя сурьмы на структуру и свойства тонких пленок твердого раствора висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. %.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки твердых растворов висмут–сурьма были получены дискретным термическим напылением в вакууме  $10^{-5}$  Торр. В качестве подложки использована слюда мусковит, которая оказывает ориентирующее действие на пленочный кристалл. Были изготовлены пленки висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % толщиной от 0.3 до 1 мкм. Все исследованные пленки получены при температуре подложки 140°C с последующим



**Рис 1.** АСМ-изображения поверхности тонких пленок: а –  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  без подслоя,  $d = 1$  мкм; б –  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  без подслоя,  $d = 0.5$  мкм; в –  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  на подслое,  $d = 1$  мкм. Размер изображений  $5 \times 5$  мкм.

отжигом при температуре  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Подслоем сурьмы толщиной 10 нм получали непрерывным термическим напылением в одном технологическом процессе с пленкой висмут–сурьма непосредственно перед напылением пленки при температуре подложки  $160^\circ\text{C}$ .

Монокристаллические пленки висмут–сурьма с содержанием сурьмы 3 и 5 ат. % получены методом зонной перекристаллизации под покрытием [11]. Исходную для плавки пленку получали дискретным термическим напылением на слюду при температуре подложки  $20^\circ\text{C}$ . Покрытие из бромида калия получали также термическим напылением в вакууме при температуре подложки  $20^\circ\text{C}$ . Толщину полученных пленок измеряли на микроинтерферометре Линника. В качестве осветителя в микроскопе использован светодиод с длиной волны 638 нм.

Структуру полученных пленок исследовали с использованием методов рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии в сочетании с химическим травлением пленки. Исследование проводили при помощи атомно-силового микроскопа Solver P-47 Pro фирмы NT-MDT в полуконтактном режиме.

Удельное сопротивление и магнетосопротивление измеряли в стационарных условиях на постоянном токе в постоянном магнитном поле при ступенчатом изменении температуры в интервале  $77\text{--}300$  К со стабилизацией в точке измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследована структура поверхности блочных пленок, которая отражает и их внутреннюю кристаллическую структуру [12, 13]. На рис. 1а, 1б представлены АСМ-изображения поверхности

блочных пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  различной толщины без использования подслоя. На поверхности всех пленок, независимо от их толщины, видны фигуры роста треугольной формы, что соответствует ориентации тригональной оси кристалла перпендикулярно подложке. Биссекторные и бинарные оси в соседних блоках противоположно направлены. Межкристаллитные границы выражены нечетко. Аналогичная картина наблюдается и для пленок состава  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  без подслоя.

В [10, 14] методами АСМ и рентгеноструктурного анализа показано, что в случае использования метода термического испарения в вакууме кристаллическая структура пленок чистого висмута на подслое сурьмы аналогична структуре пленок висмута без подслоя. Однако в отличие от пленок чистого висмута использование подслоя сурьмы для пленок твердого раствора висмут–сурьма приводит к появлению блоков с кристаллографической ориентацией, отличной от ориентации (111). На значительных участках АСМ-изображений (рис. 1в) фигуры роста имеют не треугольную форму, что указывает на отличную от (111) кристаллографическую ориентацию данных участков. В таких блоках тригональная ось составляет значительный угол с нормалью к плоскости пленки. С ростом концентрации Sb в пленке и уменьшении ее толщины доля участков с ориентацией, отличной от (111), возрастает. В случае пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной  $d = 0.3$  мкм фигуры роста треугольной формы практически отсутствуют. Границы между блоками различной ориентации проявляются достаточно резко, что позволяет судить о размерах блоков. Такие изменения, возможно, связаны с общей тенденцией уменьшения размеров блоков в пленках висмут–сурьма с ростом концентрации сурьмы [15].

Металлографическое исследование с использованием химического травления показало, что

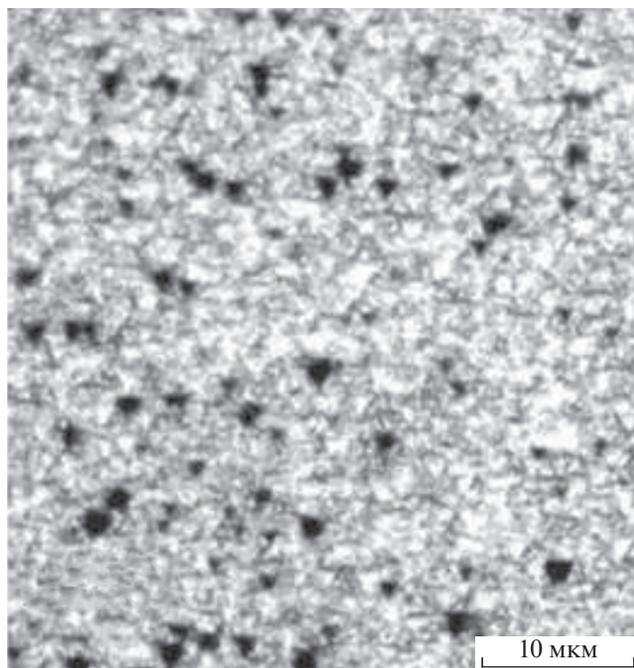


Рис. 2. Микрофотография поверхности после химического травления перекристаллизованной пленки  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной  $d = 1$  мкм на подслое сурьмы. Размер фото  $50 \times 50$  мкм.

пленки висмут–сурьма, полученные зонной перекристаллизацией как без подслоя, так и на подслое, монокристаллические с ориентацией тригональной оси перпендикулярно плоскости пленки. Для примера на рис. 2 представлена микрофотография поверхности пленки  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  с использованием подслоя. Отсутствие границ блоков и одинаково ориентированные треугольные ямки травления указывают на то, что пленка представляет собой монокристалл.

Анализ пиков пятого порядка на дифрактограммах полученных пленок (рис. 3) указывает на правильность сделанных выводов на основе АСМ и оптической микроскопии. Так, для всех пленок, кроме пленки на подслое, не подвергнутой зонной перекристаллизации, хорошо разрешается пик пятого порядка, что указывает на ориентацию плоскости (111) параллельно плоскости подложки.

В дополнение к этому видно, что на дифрактограмме перекристаллизованной пленки без подслоя наблюдается смещение максимумов интенсивности в сторону малых углов по сравнению с аналогичной блочной пленкой. Это указывает на частичное снятие механических напряжений в монокристаллической пленке без подслоя, которые возникают в пленке при температуре ниже ее формирования вследствие различных коэффициентов температурного расширения материала пленки и подложки. Для перекристаллизованной

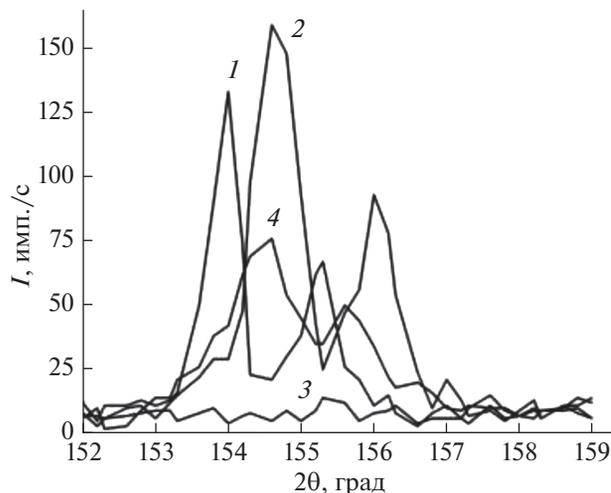


Рис. 3. Дифрактограммы монокристаллических (1, 2) и блочных (3, 4) пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 1 мкм на подслое (2, 3) и без него (1, 4).

пленки с подслоем и блочной пленки без подслоя пики пятого порядка на дифрактограммах совпадают.

Были исследованы температурные зависимости удельного сопротивления и относительного магнетосопротивления полученных пленок в интервале температур 77–300 К. В случае использования подслоя характер температурных зависимостей в большинстве случаев не изменяется, а различия в значениях интерпретируются с учетом ограничения подвижности носителей заряда вследствие классического размерного эффекта, рассеяния на границах кристаллитов, а также возникновения блоков с отличной от (111) ориентации.

Наиболее интересные результаты получены при сравнении магнетосопротивления и удельного сопротивления монокристаллических пленок, полученных с подслоем и без него (рис. 4, 5). Магнетосопротивление пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$ , имеющих подслоем из Sb, выше во всем исследованном температурном интервале по сравнению с аналогичными пленками без подслоя, их сопротивление тоже выше в большинстве случаев. Это может быть обусловлено тем, что монокристаллические пленки с подслоем находятся в более напряженном состоянии по сравнению с аналогичными пленками без него. В случае пленок с более высокой концентрацией сурьмы такая однозначная зависимость не прослеживается. Более того, температурные зависимости гальваномагнитных свойств пленок с подслоем и без него достаточно часто близки или совпадают — например, относительное магнетосопротивление пленок  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 1 мкм. Это свидетельствует об увеличении вероятности снятия деформации в монокристаллических пленках с подслоем при увеличе-

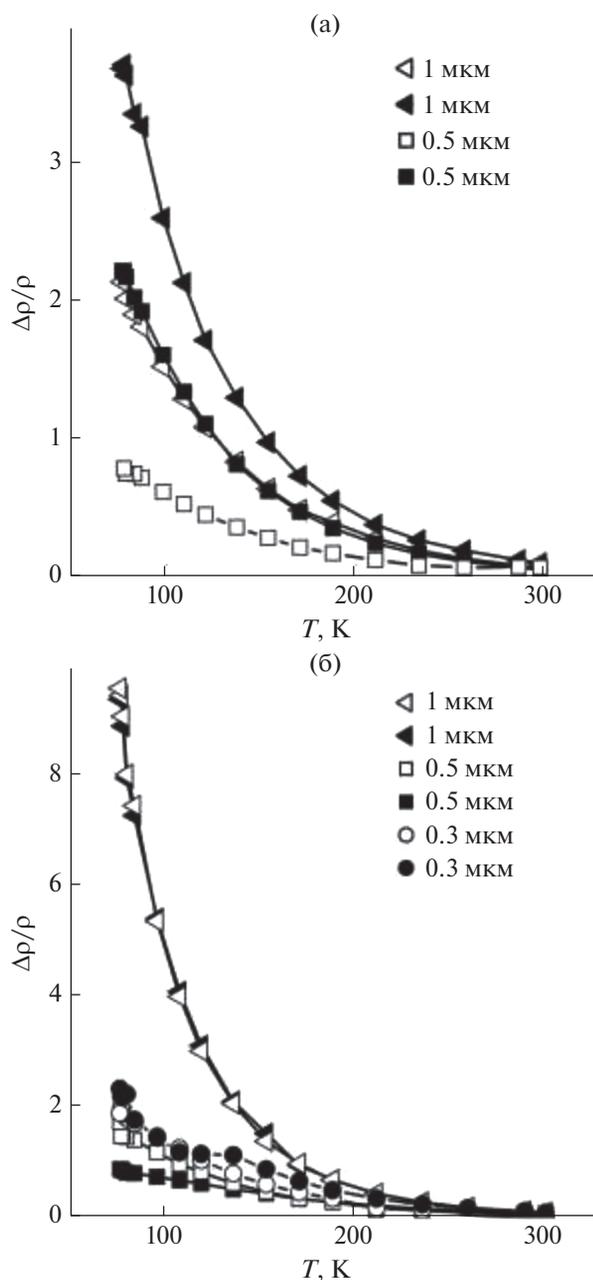


Рис. 4. Температурная зависимость относительного магнетосопротивления монокристаллических пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  (б) разной толщины без подслоя (пустые символы) и на подслое Sb (заполненные символы).

нии концентрации сурьмы в твердом растворе висмут–сурьма, по-видимому, вследствие уменьшения пластичности твердого раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании влияния подслоя сурьмы на структуру блочных пленок, полученных методом термического испарения в вакууме, мето-

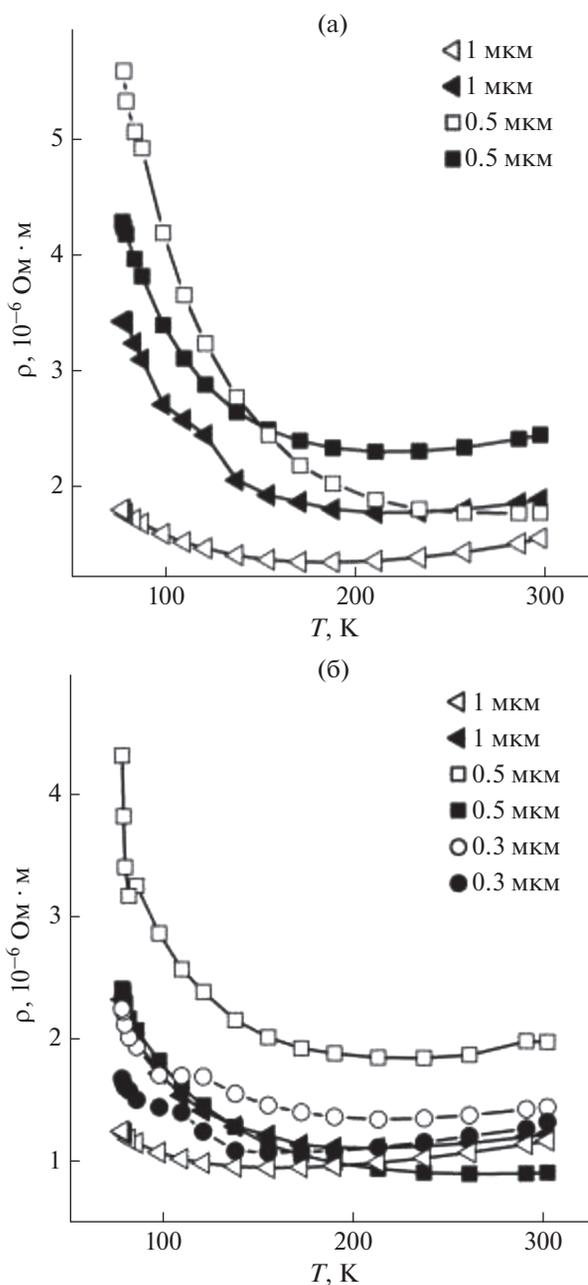


Рис. 5. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллических пленок  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  (б) разной толщины без подслоя (пустые символы) и на подслое Sb (заполненные символы).

дом атомно-силовой микроскопии установлено, что применение подслоя приводит к появлению участков пленки с кристаллографической ориентацией блоков, отличной от ориентации (111), характерной для аналогичных пленок без подслоя. Площадь участков с ориентацией оси  $C_3$ , не перпендикулярной плоскости подложки, возрастает при увеличении концентрации сурьмы в твердом растворе и уменьшении толщины пленки.

Исследование структуры пленок, полученных зонной перекристаллизацией, а также анализ их гальваномагнитных свойств показал, что перекристаллизованные пленки твердого раствора висмут–сурьма монокристаллические и использование подслоя не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру, подслоя в процессе перекристаллизации не проникает в объем пленки. Использование подслоя позволяет в некоторых случаях предотвратить снятие деформации в монокристаллических пленках, характерное для аналогичных пленок без подслоя.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Минпросвещения России (проект FSZN-2020-0026).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu M., Zieve R.J., Hulst A. van, Jaeger H.M., Rosenbaum T.F., Radelaar S. // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 53. № 3. P. 1609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1609>
2. Брандт Н.Б., Ицкевич Е.С., Минина Н.Я. // *Успехи физических наук*. 1971. Т. 104. № 3. С. 459.
3. Brandt N.B., Kii'bachinskii V.A., Minina N.Y., Shirokikh V.D. // *JETP*. 1980. V. 51. № 3. P. 562.
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605.
5. Hirahara T., Fukui N., Shirasawa T., Yamada M., Aitani M., Miyazaki H., Matsunami M., Kimura S., Takahashi T., Hasegawa S., Kobayashi K. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. № 22. P. 227401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.227401>
6. Fukui N., Hirahara T., Shirasawa T., Takahashi T., Kobayashi K., Hasegawa S. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85. № 11. P. 2.
7. Nikolaeva A., Konopko L., Huber T., Tsurkan A. // *J. Low Temp. Phys.* 2010. V. 159. № 1–2. P. 258. <https://doi.org/10.1007/s10909-009-0114-6>
8. Yang W.J., Lee C.W., Kim D.S., Kim H.S., Kim J.H., Choi H.Y., Choi Y.J., Kim J.H., Park K., Cho M.H. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 41. P. 23739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06296>
9. Liu Y., Li Y.Y., Rajput S., Gilks D., Lari L., Galindo P.L., Weinert M., Lazarov V.K., Li L. // *Nature Phys.* 2014. V. 10. № 4. P. 294. <https://doi.org/10.1038/nphys2898>
10. Каблукова Н.С., Комаров В.А., Сканченко Д.О., Макарова Е.С., Демидов Е.В. // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 917. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44642.28>
11. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н. // *Письма в журн. технической физики*. 2015. Т. 41. Вып. 1. С. 20.
12. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1312.
13. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1219.
14. Makarova E.S., Tuktakova A.S., Novotel'nova A.V., Komarov V.A., Gerega V.A., Kablukova N.S., Khodzitsky M.K. // *Materials*. 2020. V. 13. P. 2010. <https://doi.org/10.3390/ma13092010>
15. Грабов В.М., Демидов Е.В., Иванова Е.К., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Крушельницкий А.Н., Старицын М.В. // *Журн. технической физики*. 2017. Т. 87. № 7. С. 1071.

## Effect on Antimony Sublayer on the Structure and Galvanomagnetic Properties of Thin Bismuth–Antimony Films (3 and 5 at. % Sb) on Mica Substrates

D. D. Efimov<sup>1</sup>, V. A. Komarov<sup>1</sup>, \*, V. M. Grabov<sup>1</sup>, E. V. Demidov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, 191186 Russia

\*e-mail: va-komar@yandex.ru

We studied the influence of antimony sublayer (10 nm) on the structure and galvanomagnetic properties of bismuth–antimony films with antimony content of 3 and 5 at %, up to 1 μm thick, obtained by discrete vacuum evaporation, as well as films recrystallized by the zone melting method. When using the antimony sublayer, blocks with a significant deviation of the trigonal axis from the normal to the film surface were revealed. The area of such blocks increases with increasing antimony concentration. In recrystallized films, when using a sublayer, the orientation of the trigonal axis is maintained perpendicular to the film plane and adhesion to the substrate is improved. Single-crystal films with an antimony sublayer provide interest for studying the possibilities of deformation engineering for modifying the band structure of thin highly perfect films of bismuth–antimony solid solution in order to get the desired properties.

**Keywords:** bismuth, antimony, alloy, thin film, antimony sublayer, single-crystal film, atomic force microscopy, transfer phenomena.