

УДК 538.975

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

© 2020 г. В. М. Грабов^а, В. А. Герега^а, Е. В. Демидов^а*,
В. А. Комаров^а, М. В. Старицын^б, А. В. Суслов^а, М. В. Суслов^а

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

^бНИИ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: demidov_evg@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2019 г.

После доработки 25.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Предложен и апробирован способ получения монокристаллических пленок висмута с помощью плавления и последующей нормальной направленной кристаллизацией без затравки под защитным покрытием в атмосфере азота. Высокое совершенство кристаллической структуры данных пленок подтверждается атомно-силовой микроскопией, рентгеноструктурным анализом. В интервале температур 77–300 К измерены удельное сопротивление, магнетосопротивление, коэффициент Холла. Проведено сравнение электрических и гальваномагнитных коэффициентов монокристаллических пленок висмута с аналогичными коэффициентами блочных пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме. Для исследуемых структур определены подвижности электронов и дырок в интервале температур 77–300 К.

Ключевые слова: висмут, тонкая пленка, монокристаллическая пленка, атомно-силовая микроскопия, явления переноса.

DOI: 10.31857/S1028096020090058

ВВЕДЕНИЕ

Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства тонких пленок висмута определяются совершенством их структуры: количеством дефектов, размерами блоков, их кристаллографической ориентацией [1–7]. Выполненные ранее эксперименты по получению пленок висмута и твердого раствора висмут–сурьма методом зонной перекристаллизации под покрытием позволили впервые решить задачу получения монокристаллических пленок данных составов [8]. Положительные результаты получены для пленок толщиной от 200 нм до 3 мкм на подложках из слюды (мусковит) и полиимида при использовании защитного покрытия из КВг. В ходе экспериментов по зонной перекристаллизации пленок толщиной менее 200 нм было установлено, что такие пленки в процессе зонной плавки под покрытием стягиваются в капли. Также метод имеет ограничение на материал и толщину подложек. Требуется, чтобы подложки обладали достаточно малой теплопроводностью, иначе возникают сложности

получения устойчивой расплавленной зоны малой ширины.

В данной работе апробирован способ получения монокристаллических пленок висмута с помощью плавления и последующей нормальной направленной кристаллизации без затравки под защитным покрытием в атмосфере азота. Методом атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурным анализом исследована структура полученных пленок. Проведено сравнение гальваномагнитных коэффициентов данных пленок с аналогичными коэффициентами для пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме. Проведенное исследование показало высокое совершенство пленок висмута, получаемых предложенным способом.

МЕТОДИКА

Для получения монокристаллических пленок использовался висмут чистотой не хуже 99.999%. Исходные пленки создавались методом непрерывного термического напыления в вакууме около 3×10^{-3} Па на подложку при комнатной темпе-

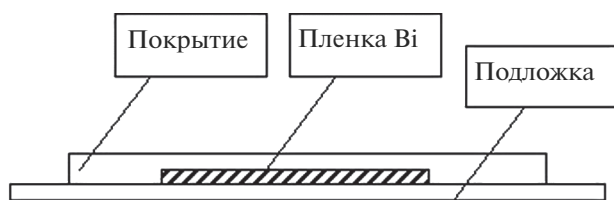


Рис. 1. Заготовка для нормальной кристаллизации пленки висмута.

ратуре. Аналогичным методом создавались блочные пленки без отжига или с отжигом при температуре 520 К в течение 1 ч, используемые для сравнения. Скорость осаждения составляла примерно 5 нм/с. В качестве подложки для пленок использовалась боросиликатное стекло, толщиной 0.1 мм. В качестве защитного покрытия в процессе плавления и нормальной кристаллизации использовался слой бромистого калия толщиной 2–4 мкм. Исследование структуры пленок проводилось на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO компании NT-MDT методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Использовались кантилеверы с резонансной частотой около 150 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и углом при его вершине $\leq 22^\circ$. Для определения ориентации кристаллографических осей использовался метод избирательного химического травления, описанный в работе [9]. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре «ДРОН-7» фирмы Буревестник.

Измерение удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла производилось в стационарных условиях: при постоянном токе в постоянном магнитном поле при ступенчатом изменении температуры со стабилизацией в точке измерения в интервале от температуры кипения жидкого азота (77 К) до 300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения пленок висмута с монокристаллической структурой разработан метод нормальной направленной кристаллизации тонкой пленки под защитным покрытием. Суть этого метода заключается в следующем: на подложку напыляется пленка необходимой конфигурации, затем методом вакуумного напыления она покрывается защитным слоем из растворимого вещества. Получившаяся заготовка (рис. 1) помещается в специальную установку для ее плавления и последующей нормальной кристаллизации, где происходит формирование пленочного монокристалла. Защитное покрытие в первую очередь

предотвращает стягивание расплавленной пленки в капли. Это основная его функция. Защитный слой должен сохранять свою целостность, при этом не растрескиваться под воздействием температуры. Кроме этого, покрытие не должно формировать центров кристаллизации висмута. Всем этим требованиям соответствует слой бромистого калия толщиной 2–4 мкм, полученный методом термического испарения в вакууме [10].

На рис. 2 представлена схема установки для получения монокристаллических пленок висмута. Для получения монокристаллической структуры исходная пленка висмута под покрытием помещалась на держатель 2. Пленка в процессе рекристаллизации вначале медленно нагревалась до температуры плавления, при этом на пленке создавался малый градиент температуры в плоскости пленки, посредством теплосъемника 5. Далее пленка медленно охлаждалась. Стеклокорпус установки 1 предполагал визуальный контроль момента плавления. После доведения пленки до комнатной температуры покрытие из КВг смывалось дистиллированной водой, и пленка просушивалась на центрифуге. Для уменьшения окисления пленки в процессе нахождения ее при высокой температуре технологический процесс проводился в герметичном объеме в защитной атмосфере азота.

Высокое совершенство кристаллической структуры полученных пленок подтверждается рентгеноструктурным исследованием. На рис. 3 представлены дифрактограммы монокристалла висмута от плоскости (111) и пленки висмута, полученной направленной нормальной кристаллизацией. Дифрактограмма от плоскости пленки, полученной направленной кристаллизацией, соответствует дифрактограмме от плоскости (111) монокристалла висмута, что указывает на ориентацию этой плоскости параллельно подложке.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Результаты исследования представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что на площади как минимум 50×50 мкм отсутствуют границы блоков, и все треугольные ямки травления одинаково ориентированы. Оптический контроль поверхности травленной пленки показал одинаковую ориентацию ямок травления по всей ее площади. Это указывает на то, что полученные пленки имеют монокристаллическую монокристаллическую структуру с ориентацией тригональной оси перпендикулярно к плоскости подложки.

На полученных блочных и монокристаллических пленках висмута проведено исследование удельного сопротивления, магнетосопротивле-

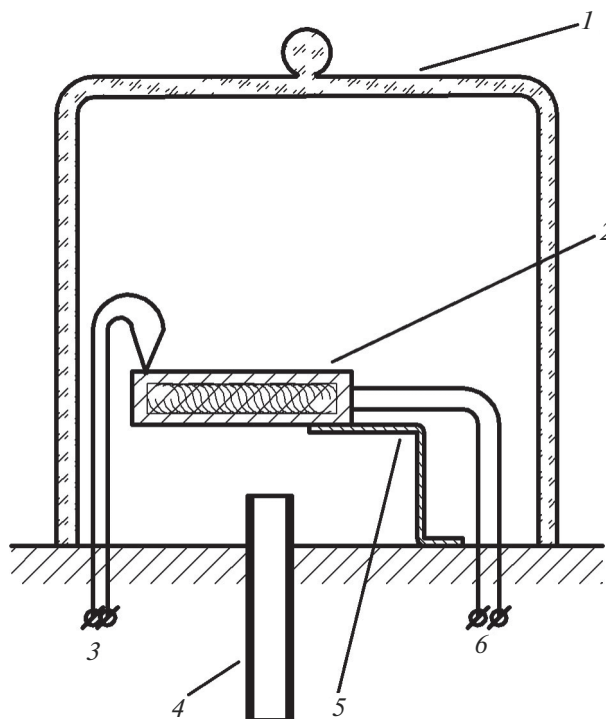


Рис. 2. Схема установки для получения монокристаллических пленок висмута методом нормальной направленной кристаллизации: 1 – вакуумный сосуд, 2 – держатель пленки с резистивным нагревателем, 3 – выводы хромель–алюмелевой термопары, 4 – штуцер для отдачи и напуска газообразного азота, 5 – теплоемник, 6 – выходы питания нагревателя.

ния и коэффициента Холла в интервале температур от 77 до 300 К и в магнитном поле до 0.7 Тл.

На рис. 5 приведены зависимости от температуры удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла в слабом магнитном поле (0.24 Тл) для монокристаллической пленки, полученной нормальной кристаллизацией, и блочных пленок. Толщина всех пленок составляла 1 мкм. Блочные пленки получены методом термического испарения, но при разных условиях. Одна пленка получена при температуре подложки 120°C с последующим отжигом при 250°C в течение часа. Как показано в работах [11, 12], в таких условиях на стекле получают крупноблочные пленки висмута с размерами кристаллитов порядка 4–5 мкм и преимущественной ориентацией оси C_3 перпендикулярно плоскости пленки. При этом ось C_2 имеет различную ориентацию у соседних кристаллитов. Другая пленка получена при комнатной температуре без отжига и имеет мелко блочную структуру с размерами кристаллитов порядка толщины пленки. Таким образом, в сравнении участвуют пленки с размерами кристаллитов, равными толщине пленки,

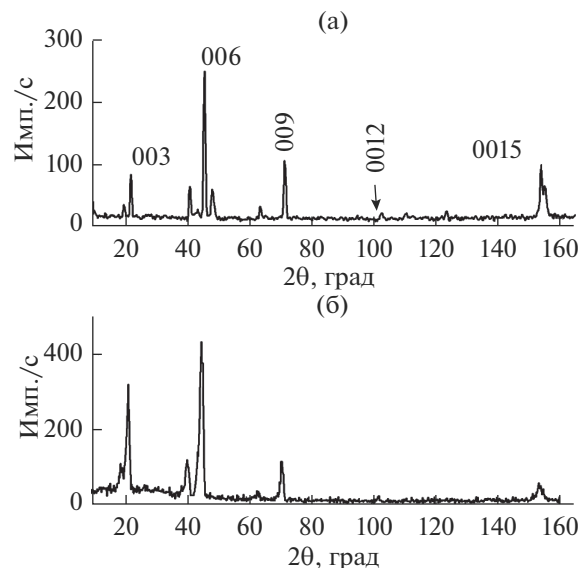


Рис. 3. Дифрактограммы скола монокристалла висмута в тригональной плоскости (а), плоскости пленки, полученной нормальной переориентацией (б).

пленки с размерами кристаллитов, превышающими в несколько раз толщину пленки, и монокристаллическая пленка.

Из рис. 5 видно, что удельное сопротивление монокристаллической пленки и пленки, подвергнутой отжигу, значительно ниже, чем пленки без отжига. Также различается характер температурных зависимостей удельного сопротивления: в случае крупноблочной и монокристаллической пленок с понижением температуры удельное сопротивление изменяется немонотонно, в то время как в случае мелко блочной пленки удельное сопротивление монотонно возрастает с понижением температуры.

Магнетосопротивление также подтверждает высокое совершенство структуры пленки висмута, полученной методом нормальной кристаллизации под покрытием: данная пленка обладает наибольшим значением магнетосопротивления среди представленных пленок. Наименьшее значение наблюдается в мелко блочной пленке без отжига.

Коэффициент Холла монокристаллической пленки имеет положительный знак и увеличивается при понижении температуры. В случае пленки без отжига коэффициент Холла имеет отрицательный знак и уменьшается с понижением температуры. Пленка, подвергнутая отжигу после напыления, в диапазоне высоких температур имеет положительный знак коэффициента Холла, однако вблизи температуры жидкого азота коэффициент Холла переходит в отрицательную область.

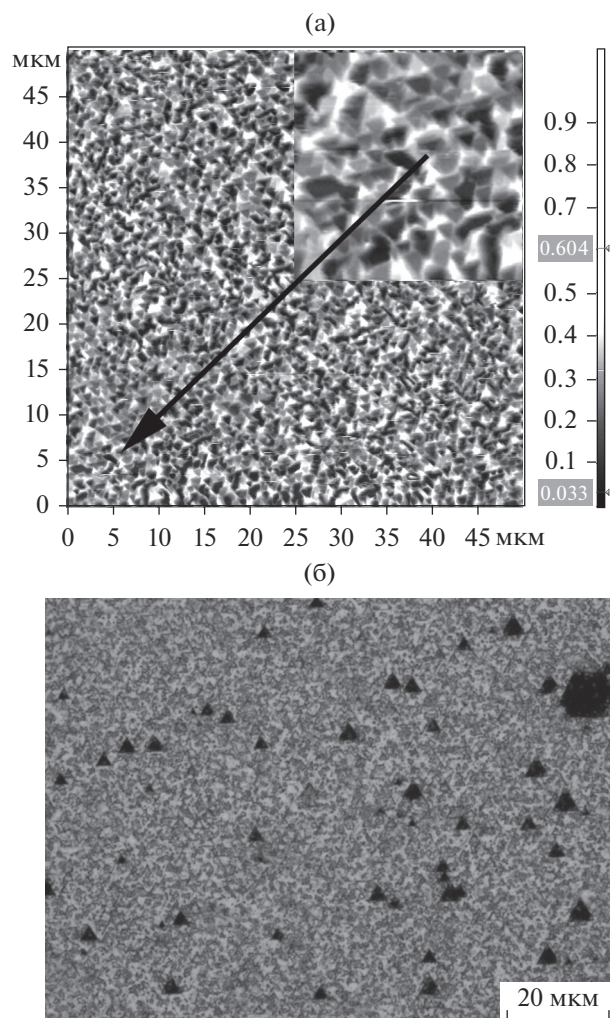


Рис. 4. Поверхность пленки висмута толщиной 1 мкм после химического травления: а – АСМ-изображение, б – оптическое изображение. На вставке (рис. 4а) фрагмент увеличен в 2.5 раза.

Полученные результаты находятся в полном согласии с результатами комплексного исследования влияния различия кристаллической структуры на электрические и гальваномагнитные эффекты тонких пленок висмута и висмут–сурьма, представленными в работе [13], и подтверждают высокое качество кристаллической структуры пленки, полученной в результате направленной кристаллизации под покрытием.

По полученным экспериментальным данным был проведен расчет подвижности носителей заряда в двух зонном приближении. С учетом кристаллографической ориентации пленок измеряемые величины удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла соответствуют компонентам ρ_{11} , $\rho_{11.33}$ и $R_{12.3}$ тензоров удельного сопротивления, магнетосопротивле-

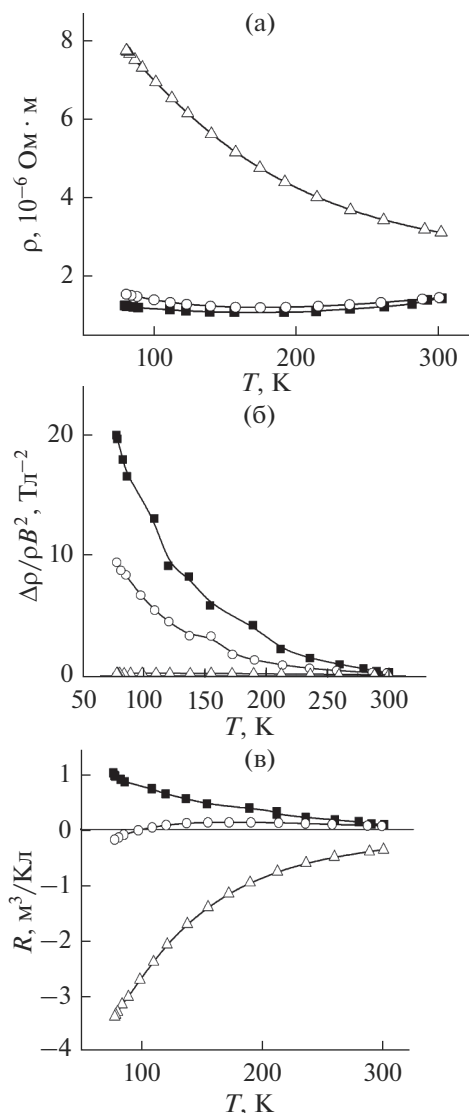


Рис. 5. Температурные зависимости электрических и гальваномагнитных свойств пленок висмута толщиной 1 мкм различной кристаллической структуры на стеклянных подложках: а – удельное сопротивление, б – магнетосопротивление; в – коэффициент Холла. Δ – пленка без отжига, \circ – пленка с отжигом, \blacksquare – монокристаллическая пленка.

ния и коэффициента Холла монокристаллов висмута. Тогда, в соответствии с теорией явлений переноса связь данных величин с концентрацией и подвижностью носителей заряда может быть записана следующим образом [14]:

$$\frac{1}{\rho_{11}} = e\mu_1^+ + \frac{1}{2}en[u_1^- + u_2^-],$$

$$\rho_{11.33} = -(\rho_{11})^2 \left[e\mu_1^+ + \frac{1}{2}en\bar{u}_1^-\bar{u}_2^-(u_1^- + u_2^-) \right] - \frac{(R_{12.3})^2}{\rho_{11}}, \quad R_{12.3} = -(\rho_{11})^2 [e\mu_1^+ - en\bar{u}_1^-\bar{u}_2^-].$$

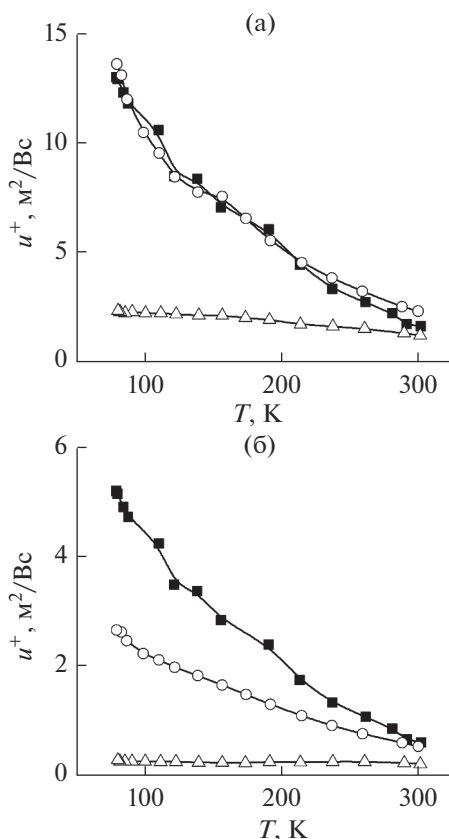


Рис. 6. Подвижности носителей заряда: а – компонента подвижности электронов вдоль малой полуоси электронного эллипсоида, б – компонента подвижности дырок в плоскости пленки; Δ – пленка без отжига, \circ – пленка с отжигом, \blacksquare – монокристаллическая пленка.

где e – модуль заряда электрона, n, p – концентрация электронов и дырок, $\mu_1^+, \mu_1^-, \mu_2^-$ – компоненты подвижности дырок и электронов в системе координат дырочного и электронного эллипсоидов.

Дополнительным предположением в расчете является равенство концентрации электронов и дырок, а также сохранение анизотропии электронных эллипсоидов подобной анизотропии электронных эллипсоидов в массивном монокристалле висмута. Результаты расчета подвижности носителей заряда представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что подвижности электронов в крупноблочной и монокристаллической пленке очень близки по величине и значительно больше подвижности в пленке, полученной без отжига. Подвижность дырок в монокристаллической пленке имеет наибольшее среди исследованных пленок значение, наименьшее – в пленке без отжига. Подвижность дырок в пленке, полученной с последующим отжигом, занимает промежуточное значение между подвижностью дырок в мо-

нокристаллической пленке и в пленке без отжига. Согласно работам [2, 13, 15] уменьшение толщины в пленках висмута с ориентацией (111), в первую очередь ограничивает подвижности электронов, в то время как размер кристаллитов – подвижность дырок. Таким образом, близкое значение подвижности электронов монокристаллической и отожженной пленки объясняется ограничением толщины. Слишком малое значение размеров кристаллитов в пленке без отжига проявляется в дополнительном ограничении подвижности электронов размерами кристаллитов. Подвижность дырок ограничена (в основном) размерам блоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложен и реализован способ получения тонких монокристаллических пленок висмута с помощью нормальной кристаллизации под защитным покрытием. Апробация способа проведена на пленках толщиной 1 мкм. Результаты контроля качества кристаллической структуры и определения подвижности носителей заряда подтверждают возможность получения монокристаллических пленок висмута указанным методом. Дальнейшее развитие исследования связано с изучением возможностей метода для изготовления монокристаллических пленок меньших толщин и других материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-32-00242).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов Е.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В., Суслов М.В. // ФТП. 2019. Т. 53. № 6. С. 736. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47544.02>
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 2. С. 81.
3. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Киселева Н.И. // Термоэлектричество. 2011. № 4. С. 73.
4. Schnelle W., Dillner U. // Phys. Status Solidi A. 1989. V. 115. № 2. P. 505. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211150218>
5. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Николаева А.А., Маркушев Д., Константинов Е.В., Константинова Е.Е. // ФТП. 2014. Т. 48. № 5. С. 648.
6. Wu K.S., Chern M.Y. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 12. P. 3808. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.138>

7. *Wu K.S., Chern M.Y.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 033704.
<https://doi.org/10.1063/1.2957055>
8. *Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С., Демидов Е.В., Крушельницкий А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. С. 20.
9. *Демидов Е.В., Комаров В.А., Крушельницкий А.Н., Суслов А.В.* // ФТП. 2017. Т. 51. № 7. С. 877.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2017.07.44631.17>
10. *Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Климантов М.М.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 22.
11. *Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А., Климантов М.М., Матвеев Д.Ю., Слепнев С.В., Усынин Е.В., Христич Е.Е., Константинов Е.В.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 95. С. 105.
12. *Комаров В.А., Климантов М.М., Логунцова М.М., Пылина С.Н., Демидов Е.В.* // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика. Научный журн. 2006. Т. 6. № 15. С. 131.
13. *Комаров В.А., Грабов В.М., Суслов А.В., Каблукова Н.С., Суслов М.В.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 5. С. 597.
<https://doi.org/10.21883/FTR.2019.05.47545.03>
14. *Zitter R.H.* // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1471.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.1471>
15. *Grabov V.M., Komarov V.A., Demidov E.V., Khristich E.E.* // Mold. J. Phys. Sci. 2011. V. 10. № 1. P. 87.

The Atomic-Force Microscopy and Electrical Properties of Single-Crystal Bismuth Films

**V. M. Grabov¹, V. A. Gerega¹, E. V. Demidov^{1,*}, V. A. Komarov¹, M. V. Starytsin²,
A. V. Suslov¹, M. V. Suslov¹**

¹*The Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg, 191186 Russia*

²*NRC "Kurchatov Institute" – CRISM "Prometey", Saint Petersburg, 191015 Russia*

**e-mail: demidov_evg@mail.ru*

The method for creating single-crystal bismuth films by melting and next normal directed crystallization without seed under the protective coating in the nitrogen atmosphere is proposed and tested. The high crystal structure quality of these films is confirmed by atomic force microscopy and X-ray diffraction analysis. The specific resistance, magnetoresistance, and Hall coefficient have been measured in the temperature range 77–300 K. The electrical and galvanomagnetic coefficients of single-crystal bismuth films are compared with the similar coefficients of block bismuth films created by thermal evaporation in vacuum. Electrons' and holes' mobilities were determined in the temperature range 77–300 K for the studying structures.

Keywords: bismuth, thin film, single-crystal film, atomic force microscopy, transport phenomena.