

УДК 539.21+539.216.2

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

В.А. Комаров, Д.Ю. Матвеев, Е.В. Демидов, А.Н. Крушельницкий

Проведено исследование влияния донорной примеси теллура в диапазоне концентраций 0,005–0,15 ат.% на гальваномагнитные свойства (сопротивление, магнетосопротивление и коэффициент Холла) тонких пленок висмута различных толщин. Исследование проведено в интервале температур 77–300 К. Установлено существенное проявление классического размерного эффекта, ослабевающее при увеличении степени легирования пленок. Проведен анализ экспериментальных результатов в приближении закона дисперсии Джонса–Шенберга. Выполнен расчет концентрации и подвижностей носителей заряда в исследуемых пленках.

Ключевые слова: висмут, легирование, тонкие пленки, удельное сопротивление, магнетосопротивление, коэффициент Холла, размерный эффект.

Введение

В связи с развитием технологии и физики наноструктур возросла актуальность исследования причин и закономерностей изменения физических свойств вещества при переходе от массивного монокристалла к низкоразмерным системам и наносистемам [1]. Дополнительную информацию для решения указанной задачи может дать исследование тонких пленок полуметаллов, легированных донорными примесями [2, 3]. Свойства таких систем напрямую зависят от их кристаллической структуры, поэтому это определяет необходимость получения пленок висмута, легированного теллуrom, со структурой, приближающейся к структуре объемного монокристалла [4–6]. Процесс легирования является эффективным методом управления свойствами тонких пленок в широком интервале изменения концентрации и энергии носителей заряда, что позволяет получить дополнительную информацию о механизмах рассеяния электронов, об энергетическом спектре носителей заряда и проявлении классического размерного эффекта в электронной подсистеме, обусловленного ограничением длины свободного пробега носителей заряда толщиной пленки [3, 7].

Представленная работа посвящена изучению гальваномагнитных свойств тонких пленок висмута, легированного теллуrom. В отличие от ранее выполненных работ [2, 3, 7–10], в которых рассматривались особенности структуры и явлений переноса в тонких пленках чистого и легированного висмута, в настоящей работе проведено целенаправленное комплексное исследование влияния донорной примеси теллура на гальваномагнитные свойства пленок висмута различной толщины.

Методика эксперимента

Изготовление тонких пленок висмута, легированного теллуrom, производилось методом дискретного термического испарения в вакууме $1,5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Использование дискретного метода обусловлено большим различием давления паров висмута и теллура при температуре испарения висмута. В качестве подложки для легированных пленок использовалась слюда мусковит. Выбор материала подложки обусловлен тем, что в лаборатории накоплен большой экспериментальный материал по исследованию пленок чистого висмута на подложке из слюды, а также тем, что пленки висмута на слюде имеют преимущественную текстуру с тригональной плоскостью параллельно подложке [7, 8]. Температура подложки в процессе напыления составляла 393 К [3]. Все пленки отжигались в вакууме непосредственно после осаждения при температуре 513 К в течение 30 мин. Скорость осаждения составляла около 10 нм/с. Выбор указанных режимов основан на результатах исследования пленок чистого висмута, полученных в лаборатории полуметаллов отдела физики конденсированного состояния на базе РГПУ им. А.И. Герцена. Измерение толщины пленок осуществлялось методом оптической интерферометрии [11].

Исследование структуры пленок производилось методами рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Количество теллура в пленке задавалось путем выбора для распыления кристалла висмута с заранее известной концентрацией теллура. Кристаллы выращивались методом зонной плавки при двух встречных проходах зоны [12]. Такой метод обеспечивает равномерное распределение легирующей примеси по длине слитка. Дополнительный выборочный контроль содержания теллура производился с использованием времяпролетного масс-спектрометра «ЛЮМАС-30». Измерение удельного сопротивления, магнетосопротивления и коэффициента Холла проводилось в интервале температур 77–300 К и в магнитном поле до 0,65 Тл в стационарных условиях на постоянном токе классическими методами при ступенчатом изменении температуры.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе исследовались пленки висмута с содержанием теллура 0,005–0,15 ат.% и толщиной 270–670 нм.

Исследование структуры полученных пленок методами рентгеноструктурного анализа и АСМ показало, что они имеют блочную структуру с размерами блоков, примерно на порядок превышающими толщину пленки, и преимущественной ориентацией тригональной плоскости (111) кристаллитов параллельно подложке. Анализ АСМ-изображений показал существенное уменьшение размеров фигур роста [3] при увеличении концентрации теллура по сравнению с фигурами роста в пленках чистого висмута, что, возможно, обусловлено инородными атомами теллура, ухудшающими процесс роста кристалла висмута. Учитывая кристаллографическую ориентацию пленки, следует отметить, что экспериментально измеряемые гальваномагнитные коэффициенты для пленок висмута при индукции магнитного поля, параллельной нормали к плоскости пленки ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$), соответствуют следующим компонентам тензоров гальваномагнитных коэффициентов монокристалла висмута: $\rho = \rho_{11}$, $R = R_{12,3}$, $(\Delta\rho/B^2) = \rho_{11,33}$.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления (рис. 1, а) и относительного магнетосопротивления (рис. 1, б) пленок висмута различной толщины с содержанием теллура от 0,005 ат.% до 0,15 ат.%. Температурная зависимость удельного сопротивления пленок Вi (0,005 ат.% Те) имеет ярко выраженный полупроводниковый характер (рис. 1, а), свойственный тонким пленкам чистого висмута [7]. С увеличением концентрации теллура в висмуте до 0,15 ат.% наблюдается плавный переход температурной зависимости удельного сопротивления пленок к виду, характерному для металлов [3, 9]. Как видно из рисунка, при любом значении концентрации примеси теллура с уменьшением толщины пленки висмута ее удельное сопротивление при температуре 77 К увеличивается, причем, чем больше примеси теллура, тем меньше это различие. Наблюдаемый рост удельного сопротивления с уменьшением толщины пленок связан с проявлением классического размерного эффекта, обусловленного ограничением длины свободного пробега носителей заряда поверхностью пленки при уменьшении ее толщины [3, 7]. При увеличении концентрации легирующей примеси теллура в висмуте происходит существенное уменьшение длины свободного пробега электронов, в результате чего размерный эффект проявляется слабее при той же толщине пленки.

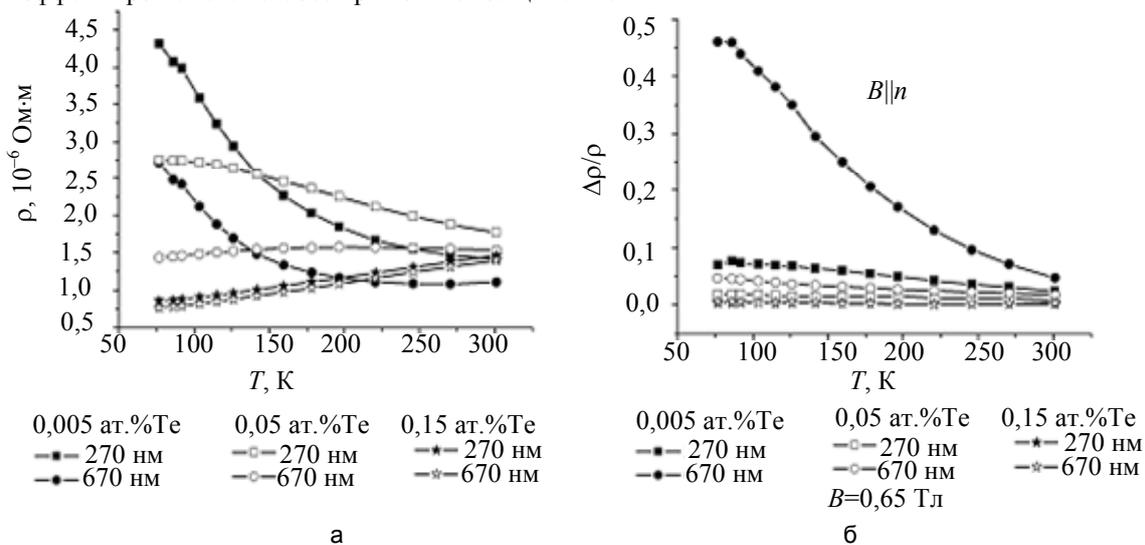


Рис. 1. Температурные зависимости характеристик пленок Вi (x ат.% Те) различной толщины: удельного сопротивления (а); относительного магнетосопротивления в магнитном поле B , равном 0,65 Тл (б).
x – содержание теллура в атомных процентах

Зависимость от температуры относительного магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ пленок висмута, легированного теллуrom, в количестве 0,005 ат.% Те, 0,05 ат.% Те и 0,15 ат.% Те в магнитном поле B , равном 0,65 Тл, приведена на рис. 1, б. При понижении температуры относительное магнетосопротивление возрастает при всех уровнях легирования, но величина относительного магнетосопротивления значительно убывает с увеличением степени легирования. Магнетосопротивление пленок висмута, легированного теллуrom, убывает и с уменьшением толщины, причем, чем тоньше пленка, тем слабее магнетосопротивление зависит от температуры [9]. В области температур ниже 120 К для всех представленных пленок наблюдается переход к насыщению. При увеличении толщины пленок, независимо от степени легирования, переход к насыщению смещается в область более низких температур.

Значительное влияние оказывает степень легирования и толщина пленки на коэффициент Холла [3]. На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента Холла (R) для пленок

Bi (0,005 ат.% Te), Bi (0,05 ат.% Te) и Bi (0,15 ат.% Te) толщиной 270 нм и 670 нм в магнитном поле B , равном 0,65 Тл. Коэффициент Холла для пленок Bi (0,005 ат.% Te) при комнатной температуре имеет положительное значение. При понижении температуры происходит плавное уменьшение значения коэффициента Холла, а затем смена знака на отрицательный. В пленках Bi (0,05 ат.% Te) коэффициент Холла отрицателен во всем интервале температур, причем с уменьшением температуры его абсолютная величина увеличивается [3]. В области температур ниже температуры перехода к собственной проводимости (по данным для монокристаллов, в Bi (0,05 ат.% Te) переход к собственной проводимости происходит около 200 К) скорость изменения коэффициента Холла замедляется по сравнению с областью высоких температур. Это обусловлено постоянством концентрации носителей заряда в области низких температур. Увеличение в пленках висмута концентрации теллура до 0,15 ат.% приводит к практически не зависящей от температуры величине коэффициента Холла, что связано с постоянством концентрации носителей заряда в исследуемом интервале температур.

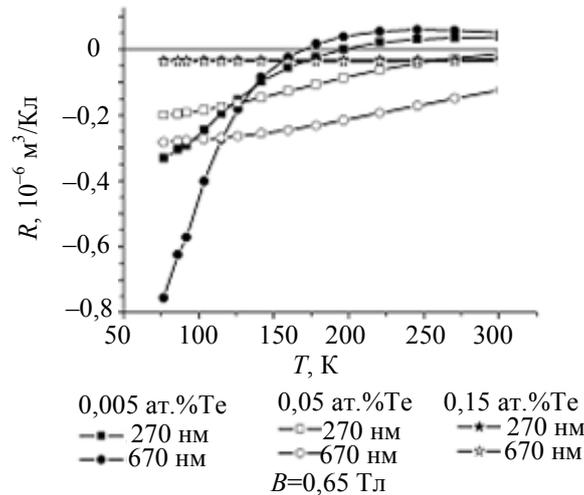


Рис. 2. Зависимость коэффициента Холла пленок Bi (x ат.% Te) различной толщины от температуры

Анализ концентрации и подвижности носителей заряда

Изменение гальваномагнитных коэффициентов пленок определяется температурной зависимостью концентрации и подвижности носителей заряда [2, 10]. Концентрация носителей заряда в пленках висмута, легированного теллуrom, была рассчитана в рамках двух различных приближений. Первый вариант расчета проводился в рамках квадратичного закона дисперсии зоны проводимости и валентной зоны, который дает удовлетворительные результаты при расчете концентраций в монокристаллах висмута, легированного теллуrom [13].

Выбор модели закона дисперсии обусловлен тем, что при увеличении уровня химического потенциала и концентрации носителей заряда данные по экспериментальному исследованию явлений переноса в кристаллах висмута, легированного теллуrom, в области однозонности хорошо согласуются с квадратичной моделью [12, 13]. В работе [3] подтверждается правомерность использования данного подхода при анализе свойств пленок чистого висмута.

Концентрации электронов n_e и дырок n_p в пленках рассчитывались по формулам $n_e = C_L T^{3/2} F_{1/2}(\mu_e)$, $n_p = C_T T^{3/2} F_{1/2}(\mu_p)$, где C_L и C_T – коэффициенты, зависящие от эффективных масс электронов и дырок в направлениях главных осей симметрии поверхности Ферми в висмуте; $F_{1/2}(\mu_e)$, $F_{1/2}(\mu_p)$ – интегралы Ферми, зависящие от уровня химического потенциала μ электронов и дырок [10, 13]. Значения коэффициентов C_L и C_T были взяты из работы [13]. Суть расчета заключалась в следующем: варьируя значения уровня химического потенциала, определялось его значение, при котором концентрация электронов превышала концентрацию дырок на величину, равную концентрации донорных атомов с учетом их коэффициента отдачи. Далее, используя найденное значение уровня химического потенциала, рассчитывались значения концентрации электронов и дырок. Избыточная концентрация определялась по степени легирования:

$$n_e - n_p = \eta \cdot N_{np} = \eta \cdot \frac{\rho_{Bi}}{M_{Bi}} \cdot N_a \cdot v_{Te}, \quad (1)$$

где n_e , n_p – концентрация электронов и дырок соответственно; η – коэффициент отдачи (для теллура в висмуте $\eta = 0,7$ [10]), M_{Bi} , ρ_{Bi} – молярная масса и плотность висмута соответственно; N_a – постоянная Авогадро; v_{Te} – процентное содержание атомов теллура в висмуте; N_{np} – значение концентрации введенной в образец примеси.

Второй вариант расчета основывался на экспериментальных результатах исследования гальваномагнитных свойств пленок висмута, легированного теллуром. Расчет производился в рамках однозонной модели, что справедливо для сильнолегированных пленок. Указанный метод был предложен Г.А. Ивановым [13] для обработки результатов, полученных при исследовании свойств монокристаллов висмута, легированного теллуром. Таким образом, пренебрегая вкладом дырок в явления переноса, из уравнений для гальваномагнитных коэффициентов, приведенных в работе [13], можно выразить концентрацию электронов n_e в виде

$$n_e = \frac{R}{\rho^2 \cdot \left(\frac{\Delta\rho_B}{\rho \cdot B^2} + \frac{R^2}{\rho^2} \right)} \cdot e, \quad (2)$$

где R – постоянная Холла; ρ – удельное сопротивление; $\Delta\rho_B$ – изменение удельного сопротивления в магнитном поле; B – индукция магнитного поля; e – заряд электрона.

На рис. 3 приведены температурные зависимости концентрации носителей заряда в висмуте, легированном теллуром, полученные при реализации первого и второго вариантов расчета. На рис. 3, а, для сравнения представлены температурные зависимости концентрации электронов и дырок в Bi (0,005 ат.% Te) и чистом висмуте, рассчитанные первым методом. Для чистого висмута, так же как и для Bi (0,005 ат.% Te), наблюдается увеличение концентрации носителей заряда с повышением температуры, причем в Bi (0,005 ат.% Te) в интервале 77–150 К наблюдается почти постоянство концентрации. При увеличении степени легирования от 0,05 ат. % Te до 0,15 ат.% Te (рис. 3, б) концентрация электронов n_e перестает зависеть от температуры и становится равной концентрации примеси теллура с учетом коэффициента отдачи, что свидетельствует о переходе вещества в однозонное состояние. Концентрация дырок n_p с увеличением степени легирования заметно уменьшается во всем интервале температур.

Сравнение результатов двух вариантов расчета значений концентрации электронов, представленных на рис. 3, б, показывает хорошее согласие для пленок Bi (0,15 ат.% Te), что подтверждает правомерность использования для данного состава однозонного приближения [12, 13].

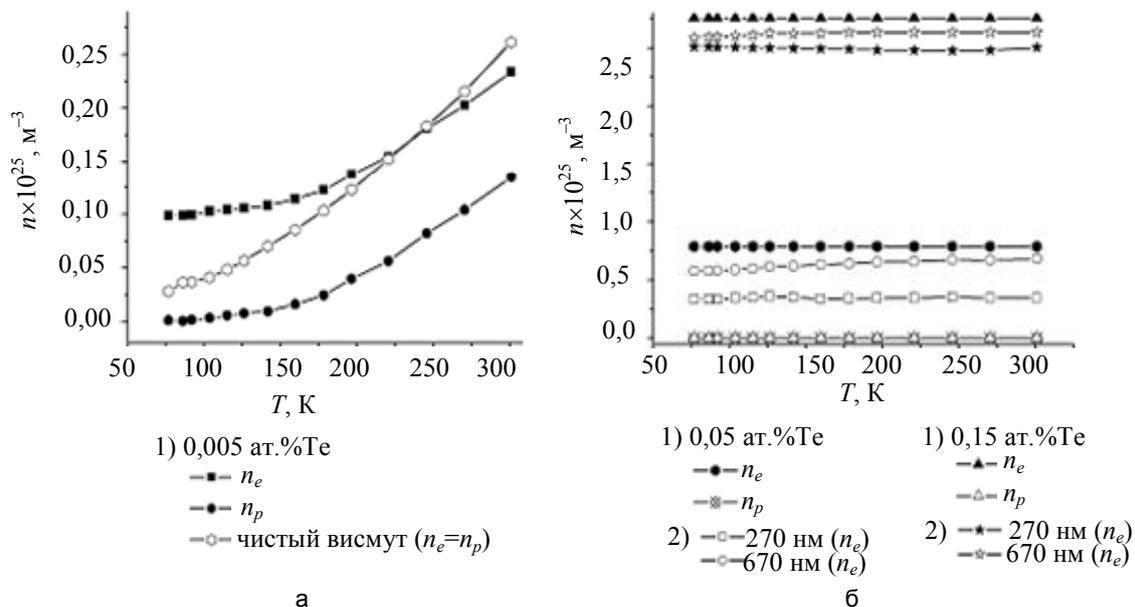


Рис. 3. Зависимости концентрации носителей заряда от температуры: в пленках Bi (0,005 ат.% Te) при реализации 1 варианта расчета (а); в пленках Bi (0,05 ат.% Te) и Bi (0,15 ат.% Te). Расчет выполнен в рамках двух приближений (б)

На основе экспериментальных результатов были рассчитаны подвижности свободных носителей заряда. Для расчета подвижности использовались уравнения для коэффициентов переноса в слабом магнитном поле. С учетом кристаллографической ориентации пленки они имеют вид [4]:

$$\sigma = e \left[\frac{1}{2} n_e (u_1^- + u_2^-) + n_p u^+ \right]; \quad (3)$$

$$R = \frac{e}{\sigma^2} [n_e B_n u_1^- u_2^- - n_p B_p (u^+)^2]; \quad (4)$$

$$\frac{\Delta\rho_B}{B^2} = -\rho^2 [en_p C_p u^{+3} + \frac{1}{2} en_e C_n u_1^- u_2^- (u_1^- + u_2^-)] - \sigma(R)^2, \quad (5)$$

где σ – проводимость; R – постоянная Холла; n_e – концентрация электронов; n_p – концентрация дырок; $\Delta\rho_B$ – изменение удельного сопротивления в магнитном поле; B – индукция магнитного поля; $u^+ = u_1^+ = u_2^+$, u_1^- , u_2^- – подвижности дырок и электронов в тригональной плоскости; B_n , B_p – Холл-факторы и C_n , C_p – факторы магнетосопротивления, которые можно принять равными единице, ввиду того, что состояние носителей заряда в висмуте характеризуется большой степенью вырождения по сравнению с полупроводниками.

Для пленок Bi (0,15 ат.% Te), когда в явлениях переноса принимают участие только электроны L -экстремумов зоны проводимости из уравнений (3)–(5), можно определить компоненты подвижности L -электронов u_1^-, u_2^- :

$$u_1^- = \frac{\sigma - \sigma \cdot \sqrt{1 - en_e R}}{en_e}; \quad u_2^- = \frac{\sigma + \sigma \cdot \sqrt{1 - en_e R}}{en_e}.$$

В пленках Bi (0,005 ат.% Te), Bi (0,05 ат.% Te) в приближении слабого магнитного поля для расчета усредненной подвижности электронов (u_{cp}^-) можно воспользоваться выражением $u_{cp}^- = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{\Delta\rho}{\rho}}$.

На рис. 4 приведены результаты расчета температурной зависимости усредненной подвижности электронов (u_{cp}^-) для пленок Bi (0,005 ат.% Te), Bi (0,05 ат.% Te) и Bi (0,15 ат.% Te).

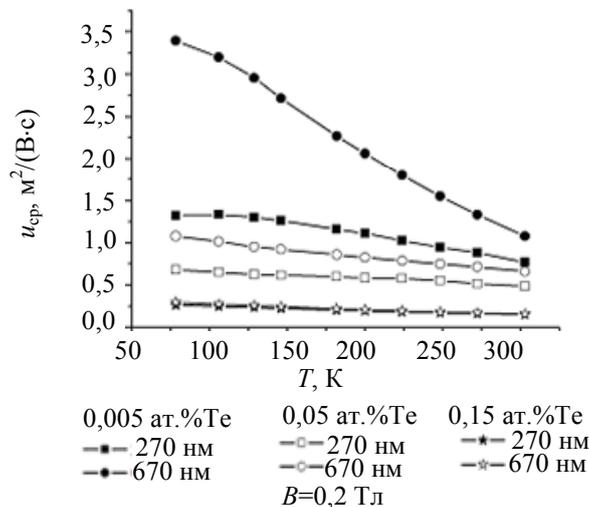


Рис. 4. Зависимость усредненной подвижности электронов пленок Bi (x ат.% Te) от температуры в магнитном поле B , равном 0,2 Тл

Из рис. 4 следует, что при понижении температуры усредненная подвижность носителей заряда возрастает. Однако в пленках с концентрацией теллура 0,005 ат.%, наблюдается переход к насыщению, обусловленный, вероятно, рассеянием носителей заряда на несовершенствах кристаллической структуры образца (дефектах) и поверхности пленки. Уменьшение подвижности носителей заряда при уменьшении толщины пленок обусловлено проявлением классического размерного эффекта. Из рис. 4 видно, что в пленках легированного висмута, также как и в объемных монокристаллах висмута, легированного теллуrom [12, 14], увеличение концентрации донорной примеси теллура приводит к значительному уменьшению подвижности электронов в исследуемом интервале температур [3]. Данная зависимость наблюдалась и другими исследователями в работе [2].

Заключение

В результате проведенных в работе исследований в пленочных образцах висмута, легированного теллуrom, в температурном интервале 77–300 К установлено, что уменьшение толщины пленок висмута, легированного теллуrom, приводит к переходу температурной зависимости удельного сопротивления от металлической к характерной для полупроводников, а также к уменьшению магнетосопротивления, что является проявлением классического размерного эффекта.

Увеличение концентрации легирующей примеси теллура в пленках висмута приводит к переходу температурной зависимости удельного сопротивления от полупроводниковой к металлической, уменьшению магнетосопротивления во всем температурном интервале, уменьшению коэффициента Холла по абсолютной величине и отсутствию зависимости его от температуры в пленках Bi (0,15 ат.% Te).

Проведенный в работе расчет концентраций носителей заряда в пленках висмута, легированного теллуrom, в рамках двухзонной квадратичной модели и обработка экспериментальных данных в рамках

однозонного приближения показали хорошее совпадение результатов этих расчетов для сильнолегированных составов. В пленках висмута, легированного теллуром, при увеличении степени легирования наблюдается смена знака коэффициента Холла с положительного на отрицательный, что говорит об определяющем вкладе электронов в гальваномагнитные явления.

Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы при создании низкоразмерных структур на основе висмута с контролируемой концентрацией электронов, а также при изучении закономерностей изменения свойств вещества при переходе от массивного монокристалла к низкоразмерным и наноструктурам на основе полуметаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» (соглашение № 14.В37.21.0891).

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
2. Орлова Д.С., Рогачева Е.И. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута, легированного теллуром // ИМФ: Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – Харьков. – 2009. – Т. 7. – № 2. – С. 487–493.
3. Комаров В.А., Матвеев Д.Ю., Худякова И.И., Крушельницкий А.Н. Явления переноса в тонких пленках висмута, легированного теллуром // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки: Научный журнал. – СПб, 2012. – № 147. – С. 50–63.
4. Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавов висмут-сурьма. – СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – 124 с.
5. Cho S., Kim Y., Freeman A.J., Wong G.K.L., Ketterson J.B., Olafsen L.J., Vurgaftman I., Meyer J.R. and Hoffman C.A. Large magnetoresistance in postannealed Bi thin films // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – № 22. – P. 3651–3653.
6. Yang F.Y., Liu Kai., Chien C.L. and Searson P.C. Large magnetoresistance and finite-size effects in electro-deposited single-crystal Bi thin films // Physical Review Letters. – 1999. – V. 82. – № 16. – P. 3328–3331.
7. Комаров В.А., Климантов М.М., Логунцова М.М., Пылина С.Н., Демидов Е.В. Кинетические явления и структура пленок висмута // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика: Научный журнал. – СПб, 2006. – № 6 (15). – С. 131–143.
8. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 1312–1316.
9. Матвеев Д.Ю., Христич Е.Е. Электрические свойства пленок висмута и висмута, легированного теллуром // Сборник трудов VI Всероссийской конференции молодых ученых. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – Вып. 3. – С. 75–81.
10. Грабов В.М., Комаров В.А., Худякова И.И., Яковлева Т.А. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе. – СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2010. – 254 с.
11. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – Кн. 6. – М.: Высшая школа, 1989. – 111 с.
12. Иванов Г.А., Грабов В.М. Физические свойства кристаллов типа висмута // ФТП. – 1995. – Т. 29. – № 5, 6. – С. 1040–1050.
13. Грабов В.М., Лужковский А.В., Яковлева Т.А. Температурная зависимость энергетических параметров зон кристаллов висмута и сплавов $\text{Bi}_x\text{-xSbx}$ ($0 < x < 0,22$) в интервале температур 77–300 К // Доклады VIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2000. – С. 96–101.
14. Грабов В.М., Парахин А.С., Багулин Л.С., Урюпин О.Н. Общая закономерность, определяющая величину, температурную и концентрационную зависимость удельного сопротивления кристаллов типа висмута // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки: Научный журнал. – СПб, 2006. – № 6 (15). – С. 86–100.

Комаров Владимир Алексеевич

– Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, кандидат физ.-мат. наук, доцент, va_komar@mail.ru

Матвеев Даниил Юрьевич

– Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, аспирант, danila200586@mail.ru

Демидов Евгений Владимирович

– Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, кандидат физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник, demidov_evg@mail.ru

Крушельницкий Артемий Николаевич

– Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, студент, ak.spb.ru@gmail.com