

## Блочные и монокристаллические пленки сплава висмут–сурьма 3–12 ат% с подслоем сурьмы

© Д.Д. Ефимов<sup>1</sup>, В.А. Комаров<sup>1</sup>, Н.С. Каблукова<sup>2</sup>, Е.В. Демидов<sup>1</sup>, М.В. Старицын<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,  
191015 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: er.p.fan@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Проведены исследования влияния подслоя сурьмы (10 нм) на структуру и гальваномагнитные свойства тонких пленок твердого раствора висмут–сурьма (3–12 ат% Sb) толщиной до 1 мкм, полученных дискретным термическим испарением в вакууме и зонной перекристаллизацией под покрытием на слюдяных подложках. У пленок на подслое сурьмы обнаружено увеличение разориентации плоскости (111) блоков относительно плоскости пленки, а также уменьшение их размеров. Использование подслоя сурьмы при перекристаллизации пленок не изменяет кристаллографическую ориентацию и увеличивает адгезию пленки к подложке. Изменение гальваномагнитных коэффициентов в пленках на подслое обусловлено классическим размерным эффектом и увеличением деформации плоскостного растяжения.

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

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51953.20a

### 1. Введение

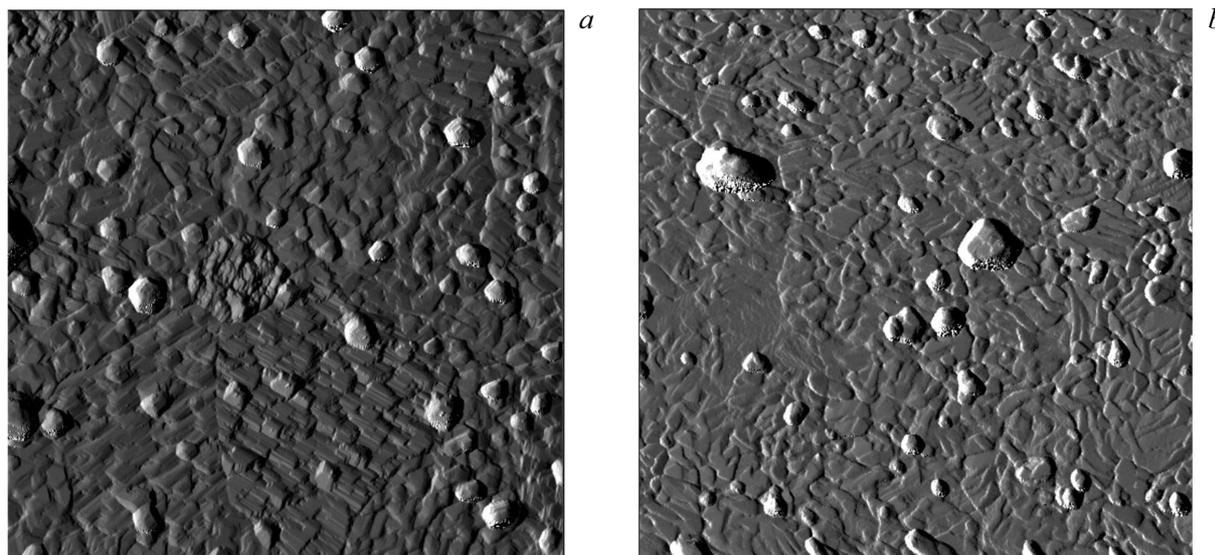
Многообразие и изменчивость свойств тонких пленок полуметаллов постоянно расширяет возможности их применения. Большая часть сведений об этих свойствах получена исследованием влияния внешних воздействий — давления, температуры, магнитного поля. Исследование свойств тонких пленок висмут–сурьма затруднено из-за сильной чувствительности свойств пленок к множеству факторов. Прежде всего — это факторы, связанные с методом напыления, глубиной вакуума, подложкой (материал и совершенство ее кристаллической структуры, различие сопрягаемых решеток, температура подложки и др.), составом остаточных газов, скоростью напыления.

Небольшое перекрытие энергетических зон в тонких полуметаллических пленках обуславливает сильную чувствительность их свойств к механическим воздействиям и деформациям в системе пленка–подложка [1]. У пленок висмут–сурьма на слюдяных подложках ввиду различия температурного расширения материала пленки и подложки наблюдается деформация растяжения, оказывающая существенное влияние на гальваномагнитные свойства пленки. Слабая адгезия пленок висмута и висмут–сурьмы на слюде иногда приводит к частичному снятию деформации и, следовательно, к изменению свойств пленки [2].

Неполное смачивание слюды висмутом и его сплавом затрудняет получение монокристаллических пленок методом зонной перекристаллизации под покрытием. При толщине  $\sim 300$  нм пленки висмута и висмут–сурьмы при перекристаллизации под покрытием скатываются в капли, и проводящая пленка не формируется.

Использование тонкого переходного слоя из вещества, близкого по своему кристаллическому составу к висмут–сурьме, обладающего хорошим взаимным смачиванием с материалом пленки, а также коэффициентом температурного расширения, более близким к подложке, может улучшить адгезию. Знание механизмов влияния такого подслоя на характер деформации и гальваномагнитные свойства пленки позволит использовать его как один из инструментов улучшения стабильности свойств пленок в условиях деформации. Для пленок висмута и висмут–сурьма в качестве такого подслоя можно выбрать сурьму. Как показано в работе [3], в случае пленок висмута подслои не проникают в объем пленки в процессе перекристаллизации и улучшает адгезию пленки к подложке, незначительно изменяя гальваномагнитные свойства.

В работе проведены исследования влияния ультратонкого (10 нм) подслоя сурьмы на структуру и гальваномагнитные свойства тонких пленок висмут–сурьма с содержанием сурьмы от 3 до 12 ат% и толщиной до 1 мкм.



**Рис. 1.** АСМ-изображение поверхности тонкой пленки (а)  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  толщиной 1 мкм на подслое сурьмы 10 нм, (б)  $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_8$  толщиной 0.5 мкм на подслое сурьмы 10 нм. Размер изображений  $10 \times 10$  мкм.

## 2. Методика эксперимента

Тонкие пленки висмут–сурьма толщиной от 0.3 до 1 мкм были получены методом дискретного термического напыления в вакууме  $10^{-5}$  Торр на подложках из слюды мусковит. Все пленки получены при температуре подложки  $140^\circ\text{C}$ . Отжиг при температуре  $260^\circ\text{C}$  проводился в течение 30 мин. Подслоем сурьмы создавался непрерывным термическим напылением непосредственно перед напылением пленки висмут–сурьма. Температура подложки при нанесении подслоя была равна  $160^\circ\text{C}$ . Потенциальные и токовые контакты с пленкой были получены непрерывным термическим испарением в ходе отдельного технологического процесса. В качестве материала для контактов был выбран марганец.

Монокристаллические пленки тех же составов и толщин были получены методом зонной перекристаллизации под покрытием из бромистого калия [2]. Пленки для перекристаллизации и покрытие из бромистого калия были получены термическим напылением при температуре подложки  $20^\circ\text{C}$ .

Толщину полученных пленок измеряли оптическим методом с помощью интерференционного микроскопа Линника. Структуру полученных пленок исследовали методами рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой и оптической микроскопии с использованием химического травления. В качестве травителя была использована смесь азотной и уксусной кислот.

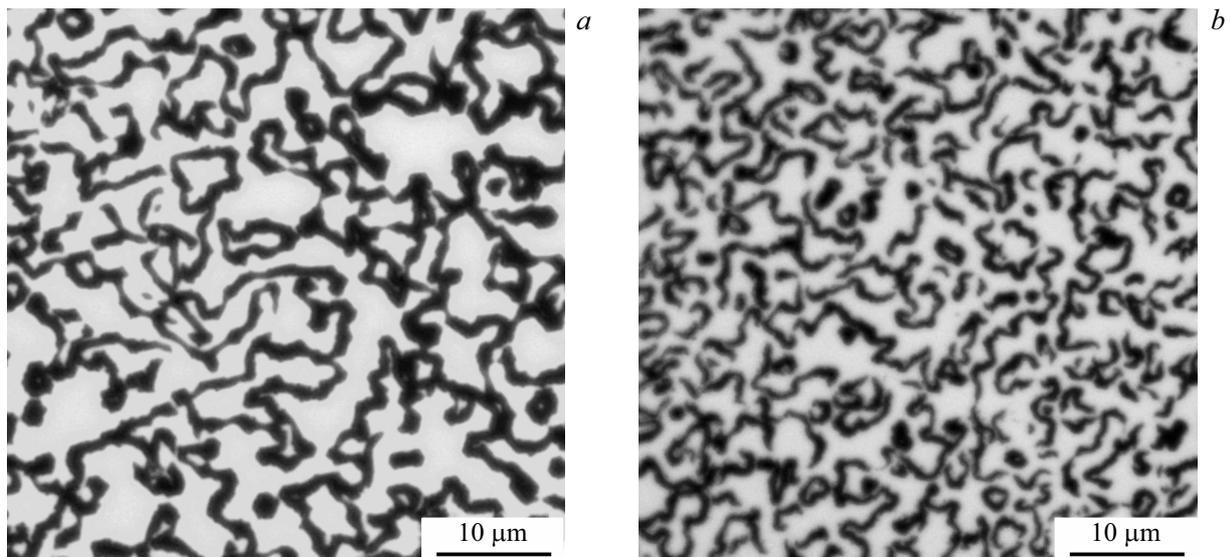
Гальваномагнитные свойства (удельное сопротивление, относительное магнетосопротивление, коэффициент Холла) измерялись при постоянном токе и постоянном магнитном поле при ступенчатом изменении температуры от 77 до 300 К. Измерения проводились в магнитном поле с индукцией от 0 до 0.65 Тл.

## 3. Результаты и их обсуждение

Исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) структуры пленок, полученных термическим напылением, показало, что они имеют блочную структуру с размерами блоков, более чем на порядок превышающими толщину пленки висмут–сурьма.

Слюдяная подложка оказывает ориентирующее действие на пленку, так что у пленок без подслоя всех исследованных толщин встречаются кристаллиты преимущественно двух ориентаций: тригональная ось параллельна нормали к пленке, а бинарные оси соседних кристаллитов направлены противоположно. Поскольку элементарной ячейкой висмута и его твердых растворов является ромбоэдр, тригональная ось которого на слюде параллельна нормали к пленке, то фигуры роста, отражающие кристаллическую структуру, образуют треугольную текстуру [4].

Как показано в работах [3,5], ультратонкий слой сурьмы имеет наноблочную структуру и не оказывает существенного влияния на структуру тонких пленок чистого висмута. В случае пленок висмут–сурьма на подслое сурьмы, как видно на АСМ-изображениях поверхности (рис. 1, а), присутствуют участки с фигурами роста не треугольной формы. Это значит, что подслоем сурьмы увеличивается разориентация кристаллитов, так что тригональная ось составляет значительный угол с нормалью к пленке и кристаллографическая ориентация таких участков отлична от (111). С уменьшением толщины и увеличением концентрации сурьмы в растворе относительная площадь таких участков увеличивается (рис. 1, б). Пленкам на подслое также характерно большее количество бугров.

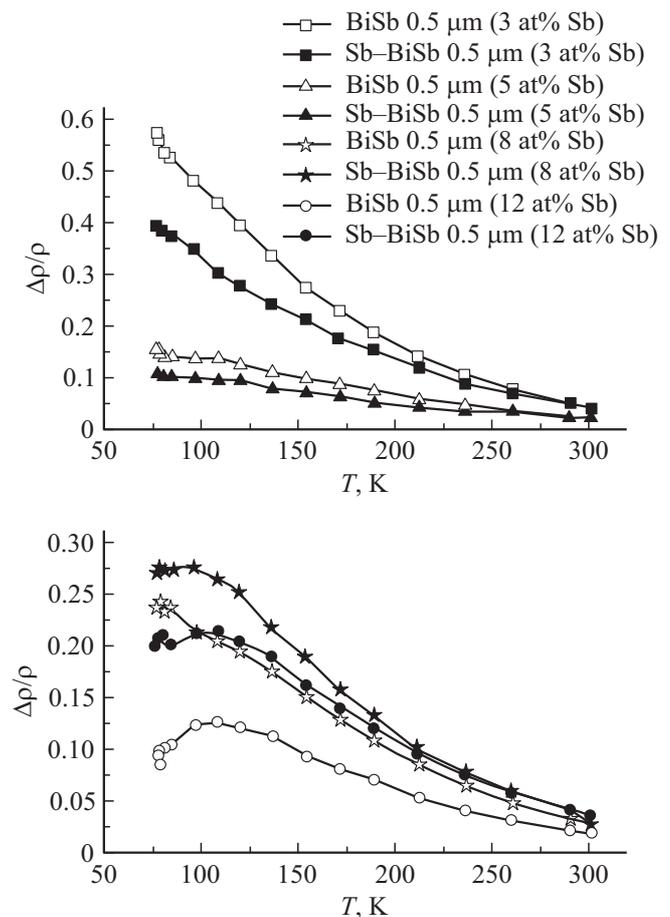


**Рис. 2.** Микрофотография поверхности тонкой пленки  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$  толщиной 0.5 мкм после химического травления (а) без подслоя сурьмы, (b) на подслое сурьмы 10 нм. Размер изображения  $50 \times 50$  мкм.

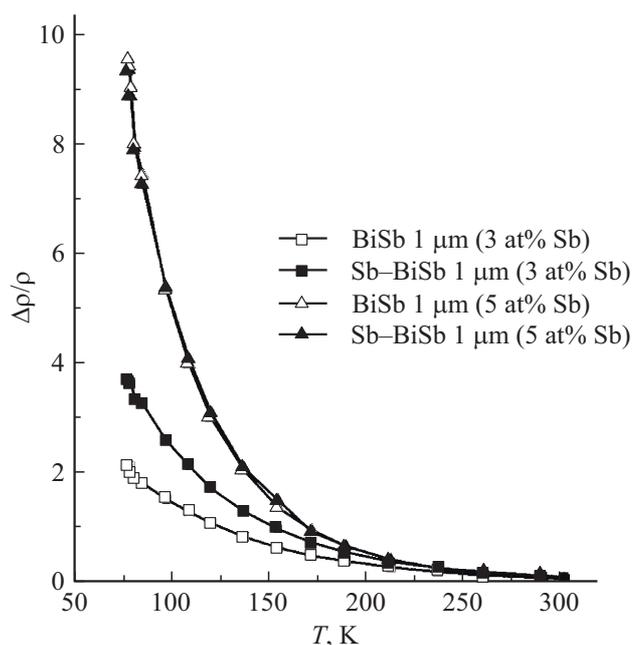
Исследование поверхности блочных пленок после химического травления с помощью оптической микроскопии (рис. 2, а, b) показало, что использование подслоя сурьмы приводит к уменьшению размеров кристаллитов.

Исследование структуры пленок как без подслоя, так и с подслоем сурьмы, подвергнутых зонной перекристаллизации, показало, что ямки травления на поверхности пленки ориентированы одинаково, а границы блоков отсутствуют. Это указывает на то, что такие пленки представляют собой монокристалл. На дифрактограммах пленок, полученных зонной перекристаллизацией, наблюдаются хорошо разрешенные и достаточно интенсивные максимумы 5-го порядка, что также свидетельствует о более совершенной структуре таких пленок. Поскольку в ходе перекристаллизации деформация частично снимается, пики монокристаллической пленки без подслоя смещены в сторону малых углов в сравнении с пиками блочной пленки без подслоя. При этом пики перекристаллизованной пленки на подслое и блочной без подслоя совпадают. Последнее может указывать на то, что подслоем сурьмы препятствует снятию деформации при перекристаллизации, и пленки на подслое находятся в более напряженном состоянии [6].

Подслоем сурьмы в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на общий характер температурных зависимостей гальваномагнитных свойств пленок. Различия гальваномагнитных свойств пленок на подслое и без него обусловлены прежде всего влиянием подслоя на структуру пленок и характером изменения механических напряжений в процессе исследования. Анализ результатов затрудняется тем, что оба этих фактора могут проявляться одновременно и по-разному у пленок с различной концентрацией сурьмы.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного магнетосопротивления блочных пленок висмут–сурьма с различной концентрацией сурьмы на подслое сурьмы и без него.



**Рис. 4.** Температурные зависимости относительного магнетосопротивления монокристаллических пленок висмут–сурьма с различной концентрацией сурьмы на подслое сурьмы и без него.

Для примера такое многофакторное влияние подслоя представлено для пленок толщиной 0.5 мкм (рис. 3). Уменьшение размеров блоков, увеличение их разориентации, а также увеличение количества бугров у пленок на подслое приводит к более сильному ограничению подвижности носителей заряда вследствие классического размерного эффекта. У таких пленок выше удельное сопротивление и меньше относительное магнетосопротивление. Это пленки с содержанием сурьмы 3 и 5 ат%. В пленках с большим содержанием сурьмы (8 и 12 ат%) использование подслоя, напротив, приводит к увеличению относительного магнетосопротивления и уменьшению удельного сопротивления. Это может указывать на то, что у блочных пленок с высоким содержанием сурьмы на подслое в ходе исследования деформация может сниматься не так сильно, как у пленок без подслоя. Большая деформация плоскостного растяжения в таких пленках означает, что перекрытие энергетических зон меньше, следовательно, подвижность носителей заряда и относительное магнетосопротивление больше, чем в аналогичных пленках без подслоя.

У монокристаллических пленок с малой концентрацией сурьмы (3 ат%) использование подслоя приводит к значительному увеличению относительного магнетосопротивления во всем рассматриваемом интервале температур (рис. 4), что может быть связано с увеличением подвижности носителей, вызванным, в частности, увеличением деформации в системе пленка-подложка при использовании подслоя [1]. Магнетосопротивление монокристаллических пленок на подслое с большей

концентрацией сурьмы (5 ат%) мало отличается от магнетосопротивления пленок без подслоя. Это может указывать на то, что использование подслоя у пленок с высоким содержанием сурьмы уже не будет приводить к столь значительному увеличению плоскостной деформации и вероятность ее снятия с понижением температуры увеличивается [6]. Для пленок с содержанием сурьмы 3 и 5 ат% использование подслоя привело к стабилизации адгезии и были получены проводящие монокристаллические пленки толщиной 0.3 мкм.

#### 4. Заключение

Использование подслоя сурьмы при получении монокристаллических пленок висмут–сурьма методом зонной перекристаллизации под покрытием показало, что в некоторых случаях пленки на подслое находятся в более напряженном состоянии, что связано с увеличением адгезии пленки. Ультратонкий подслоем сурьмы обладает наноблочной структурой и в ходе перекристаллизации сурьма не проникает в объем пленки, не оказывает значительного влияния на ее кристаллическую структуру. Выявленные изменения в процессе зонной перекристаллизации пленок на подслое указывают на стабилизацию адгезии и возможность получения монокристаллических пленок толщиной < 300 нм.

У блочных пленок висмут–сурьма, полученных методом термического испарения на подслое сурьмы, наряду с преимущественной кристаллографической ориентацией плоскости (111) параллельно подложке также обнаружены области с сильной разориентацией кристаллитов относительно плоскости пленки. В таких блоках тригональная ось составляет значительный угол с нормалью к пленке. Блоки у пленок на подслое меньше, на их поверхности встречается больше бугров. Изменение гальваномагнитных коэффициентов в пленках на подслое обусловлено двумя основными факторами. Во-первых, классическим размерным эффектом, что в большей степени проявляется у пленок с концентрацией сурьмы 3 и 5 ат%. Во-вторых, увеличением деформации плоскостного растяжения, которое сильнее проявляется у пленок с высоким содержанием сурьмы (8 и 12 ат%).

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект FSNZ-2020-0026). Часть экспериментальных исследований выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов“ НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ КМ „Прометей“ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования — соглашение № 13.ЦКП.21.0014

(075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер — RF — 2296.61321X0014.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.В. Суслов, В.М. Грабов, В.А. Комаров, Е.В. Демидов, С.В. Сенкевич, М.В. Суслов. ФТП, **53** (5), 616 (2019).
- [2] В.М. Грабов, В.А. Комаров, Н.С. Каблукова, Е.В. Демидов, А.Н. Крушельницкий. Письма ЖТФ, **41** (1), 20 (2015).
- [3] Н.С. Каблукова, В.А. Комаров, Д.О. Сканченко, Е.С. Макарова, Е.В. Демидов. ФТП, **51** (7), 917 (2017).
- [4] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ, **50** (7), 1312 (2008).
- [5] E.S. Makarova, A.S. Tukmakova, A.V. Novotelnova, V.A. Komarov, V.A. Gerega, N.S. Kablukova, M.K. Khodzitsky. Materials, **13** (9), 2010 (2020).
- [6] Д.Д. Ефимов, В.А. Комаров, В.М. Грабов, Е.В. Демидов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **8**, 71 (2021).

*Редактор Г.А. Оганесян*

### **Block and single-crystal films of bismuth-antimony alloy 3–12 at% with an underlayer of antimony**

*D.D. Efimov<sup>1</sup>, V.A. Komarov<sup>1</sup>, N.S. Kablukova<sup>2</sup>, E.V. Demidov<sup>1</sup>, M.V. Staritsyn<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup> St. Petersburg State University  
of Industrial Technologies and Design,  
191186 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Central Research Institute of Structural Materials  
„Prometey“ named by I.V. Gorynin  
of National Research Centre „Kurchatov Institute“,  
191015 St. Petersburg, Russia

**Abstract** We investigated the effect of the antimony underlayer (10 nm) on the structure and galvanomagnetic properties of bismuth-antimony solid solution thin films (3–12 at% Sb). The films were obtained on mica substrates by discrete vacuum evaporation and zone recrystallization. We found that the misorientation of the crystallite plane (111) increases relative to the film plane as well as the crystallite sizes decrease. The antimony underlayer does not change the crystallographic orientation during recrystallization and increases the film adhesion. The change in the galvanomagnetic coefficients when using an underlayer is due to the classical dimensional effect and increasing plane deformation.