

УДК 539.216.2, 537.311.322

PACS: 73.50.-h; 73.50.Bk.

## Зависимость электропроводности эпитаксиальных пленок твердого раствора $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ от толщины

Д.С. Орлова<sup>1</sup>, Е.И. Рогачева<sup>1</sup>, А.Ю. Сипатов<sup>1</sup>, В.В. Волобуев<sup>1</sup>, А.Г. Федоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,

ул. Фрунзе, 21, 61002, г. Харьков, Украина

<sup>2</sup>Институт монокристаллов НАНУ,

пр. Ленина, 60, 61001, г. Харьков, Украина

При комнатной температуре исследовано влияние толщины ( $d = 7-300$  нм) на электропроводность  $\sigma$  эпитаксиальных тонких пленок, полученных методом термического испарения в вакууме ( $10^{-5}-10^{-6}$  Па) на подложки из слюды кристаллов твердого раствора висмут-сурьма, содержащих 9 ат.% Sb. Установлено, что рост толщины пленок до  $d \approx 200$  нм вызывает монотонное увеличение  $\sigma$ , после чего с ростом  $d$  электропроводность практически не изменяется, т. е. проявляется классический размерный эффект. Анализ экспериментальных данных в рамках теории Фукса-Зондгеймера позволил оценить длину свободного пробега электронов ( $l = 900 \pm 50$  нм) и параметр зеркальности ( $p = 0.55 \pm 0.05$ ).

**Ключевые слова:** электропроводность, эпитаксиальные тонкие пленки, длина свободного пробега электрона, параметр зеркальности.

При кімнатній температурі вивчено вплив товщини ( $d = 7-300$  нм) на електропровідність  $\sigma$  епітаксіальних тонких плівок, що були отримані методом термічного випаровування у вакуумі ( $10^{-5}-10^{-6}$  Па) на підкладки зі слюди кристалів твердого розчину вісмут-сурма із вмістом сурми 9 ат.%. Встановлено, що зростання товщини плівки до  $d \approx 200$  нм викликає монотонне збільшення  $\sigma$ , після чого з ростом  $d$  електропровідність майже не змінюється, тобто проявляється класичний розмірний ефект. Аналіз експериментальних даних в рамках теорії Фукса-Зондгеймера дозволив оцінити довжину вільного пробігу електронів ( $l = 900 \pm 50$  нм) і параметр дзеркальності ( $p = 0.55 \pm 0.05$ ).

**Ключові слова:** електропровідність, епітаксіальні тонкі плівки, довжина вільного пробігу електрону, параметр дзеркальності.

The influence of thickness ( $d = 7-300$  nm) on the electrical conductivity  $\sigma$  of the epitaxial thin films which were prepared by thermal evaporation of Bi-Sb solid solution crystals with the Sb concentration 9 at.% in the vacuum ( $10^{-5}-10^{-6}$  Pa) onto mica substrates was studied at the room temperature. It was established that the growth of the film thickness up to  $d \approx 200$  nm caused a monotonic increase of the electrical conductivity, after that the thickness growth didn't change the  $\sigma$  value, i.e. the classical size effect was presented. Analysis of experimental data in the framework of the Fuchs-Sondheimer theory allowed to estimate the mean free path of electrons ( $l = 900 \pm 50$  nm) and the surface scattering coefficient ( $p = 0.55 \pm 0.05$ ).

**Keywords:** electrical conductivity, epitaxial thin films, mean free path of electrons, surface scattering coefficient.

### Введение

В тонкопленочном состоянии происходит ограничение движения носителей заряда поверхностями пленки, вызывающее радикальное изменение физических свойств материала по сравнению с массивным состоянием. В тонких пленках возможно наблюдение двух типов размерных эффектов: классического, возникающего в том случае, когда толщина пленки  $d$  соизмерима со средней длиной свободного пробега носителей заряда  $l$  в веществе, и квантового - если толщина пленки  $d$  становится порядка де-бройлевской длины волны носителей заряда  $\lambda_D$  [1].

Благодаря уникальным электронным свойствам висмута, таким как аномально высокое значение длины свободного пробега и подвижности носителей заряда [1], в пленках чистого висмута неоднократно

наблюдали как классический [2-8,11], так и квантовый [2-11] размерные эффекты.

Твердые растворы висмут-сурьма полупроводниковой области составов ( $\sim 6.5 - 22$  ат. % Sb) [13] в массивном состоянии зарекомендовали себя как эффективные низкотемпературные термоэлектрические материалы [14]. Это привлекает внимание к исследованию указанных твердых растворов в тонкопленочном состоянии.

В ряде работ [2-8,11] изменение кинетических свойств пленок чистого Bi с толщиной трактовалось на основе классического размерного эффекта, как результат увеличения вклада диффузного рассеяния носителей заряда на поверхности пленки при уменьшении ее толщины. Доля упруго отраженных от поверхности пленки носителей заряда характеризуется

коэффициентом зеркальности  $\rho$ . В работах [2-4,7,8,11] были получены зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от толщины моно- [2,5,6,8] и поликристаллических [3,4,7,11] пленок Bi при температурах 4.2 [2,8], 77 [5,8], 300 [5-7,8,11] и 400 [3,4] К. Считая, что наблюдаемый при увеличении  $d$  переход от области толщин, в которой  $\rho$  заметно изменяется с толщиной, к области, в которой такой зависимости практически нет, возможен при  $d \sim l$ , авторы [3, 4] определили значения длины свободного пробега носителей заряда ( $l = 200-400$  нм) при 400 К для Bi. Аналогичным образом авторы [5, 6] для монокристаллических пленок висмута оценили длину свободного пробега носителей заряда ( $l \approx 1000$  нм)

при комнатной температуре из  $d$ -зависимостей теплопроводности [5] и магнетосопротивления [6].

В работах [2,7] длина свободного пробега носителей заряда и коэффициент зеркальности для пленок Bi при различных температурах оценивались на основе зависимостей  $\rho(d)$  с привлечение теории Фукса-Зондгеймера (ТФЗ) [24-26]. Было получено, что при комнатной температуре  $l \approx 600$  нм [2] либо  $l \approx 1000$  нм

[7] и коэффициент зеркальности  $\rho \approx 0.6$  [2,7], при температуре 77 К  $l \approx 3500$  нм и  $\rho \approx 0$  [2], при 4.2 К  $l \approx 8000$  нм и  $\rho \approx -0.7$  [2]. В работе [11] с помощью

ТФЗ было определено значение произведения  $(1-\rho)l = 94$  нм, но оценка  $l$  и  $\rho$  отдельно не проводилась.

Авторы [8] в тонких пленках Bi ( $d < 200$  нм) при низких температурах ( $T = 4.2 - 50$  К) наблюдали снижение  $\rho$  при уменьшении  $d$ , связывая этот аномальный размерный эффект с ростом концентрации носителей заряда, обусловленным приповерхностным изгибом потенциала. Однако при повышении температуры (90-300 К) зависимость  $\rho(d)$  приобретала обычный вид: уменьшение  $d$  приводило к росту  $\rho$ .

Таким образом, согласно [2-8], средняя длина свободного пробега носителей заряда в пленках Bi при комнатной температуре принимает значения от 600 до 1000 нм. Различие значений  $l$  по данным различных авторов, возможно, связано с тем, что  $l$  является параметром, зависящим как от структуры пленки, определяемой технологией изготовления образцов, так и от методики определения  $l$  из зависимостей различных кинетических свойств.

В имеющихся работах [15-21] по изучению кинетических свойств моно-[15,18] и поликристаллических [16,17,19,20,21] пленок твердых растворов Bi-Sb классический размерный эффект наблюдался на  $d$ -зависимостях электропроводности [15,16,20,21], подвижности носителей заряда [15,18], концентрации носителей

[15], коэффициента Холла [15], теплопроводности [19] и коэффициента Зеебека [17,20,21]. В [15,16,17,19] монотонная составляющая зависимости кинетических коэффициентов с ростом толщины пленки, наблюдаемая на фоне квантовых размерных осцилляций, никак не комментировалась. Наблюдаемое при комнатной температуре изменение кинетических свойств с толщиной пленки Bi-Sb с содержанием 3.5, 6 и 11 ат.%Sb [15] не рассматривалось в рамках ТФЗ. В работе [18] анализ зависимости подвижности носителей заряда от толщины при 4.2 К, проведенный в рамках ТФЗ [24-26], позволил оценить длину свободного пробега носителей для эпитаксиальных пленок Bi-Sb, содержащих 0-15 ат.% Sb ( $l \approx 1 - 6$  мкм). Авторы [20, 21] при комнатной температуре для поликристаллических пленок Bi-Sb по  $d$ -зависимости электропроводности и при  $\rho = 0$  (полностью диффузное рассеяние носителей) провели оценку значений  $l$  в твердых растворах Bi-Sb, содержащих 7 [20] и 12 [21] ат.% Sb, до и после отжига, и равных, соответственно, 150 и 230 нм, 60 и 180 нм.

Насколько нам известно, работ по определению  $l$  и  $\rho$  для эпитаксиальных пленок твердых растворов висмут-сурьма по анализу  $d$ -зависимостей электропроводности не проводилось.

Цель настоящей работы - исследовать зависимость электропроводности эпитаксиальных пленок Bi-Sb, полученных из кристаллов, содержащих 9 ат.% Sb, от толщины и оценить, используя теорию Фукса-Зондгеймера, длину свободного пробега и коэффициент зеркальности при комнатной температуре.

### Методика

Пленки в интервале толщин  $d = 5 - 300$  нм получали методом термического испарения шихты Bi<sub>91</sub>Sb<sub>9</sub> в вакууме ( $10^{-5}-10^{-6}$  Па) с последующей конденсацией на поверхность (111) слюды при температуре 380 К. Скорость роста пленки составляла 0.1-0.3 нм/сек. Ранее в работе [22] нами было показано, что полученная с помощью описанной методики пленка Bi-Sb растет по островковому механизму в эпитаксиальной ориентации (001) Bi-Sb || (001) слюды и представляет собой мозаичный монокристалл, тригональная ось которого перпендикулярна плоскости подложки. Для пленки Bi-Sb толщиной  $d = 270$  нм методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновского микроанализа было установлено, что состав пленки соответствует в пределах погрешности метода составу шихты ( $9 \pm 0.5$  ат.% Sb) [22].

Толщина пленок контролировалась с помощью предварительно откалиброванного кварцевого резонатора, который располагали рядом с подложкой. Калибровку резонатора для пленок толщиной  $d < 100$  нм проводили по данным анализа дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния, а для более толстых пленок ( $d > 100$  нм) – с помощью

интерферометра. Дифракционные кривые были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором на первичном пучке. Измерение

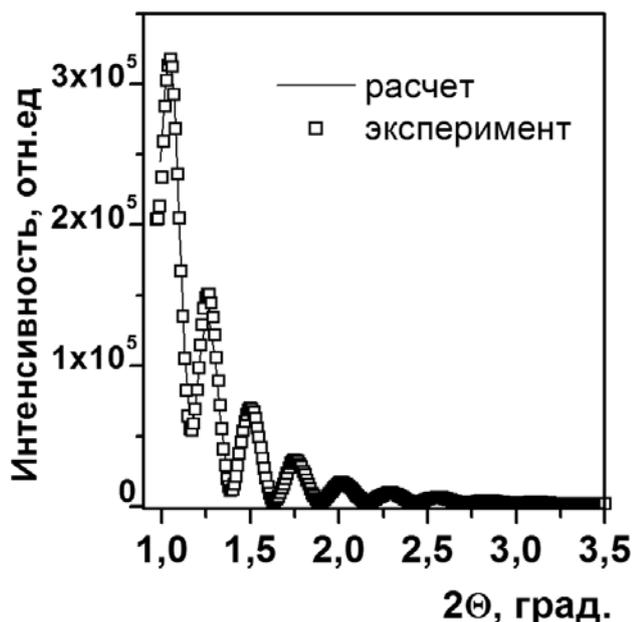


Рис. 1 Расчетная и экспериментальная дифрактограммы малоуглового рассеяния пленки  $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$  толщиной  $d = 30.8$  нм.

толщины осуществлялось путем сопоставления экспериментальных и расчетных дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния. Численное моделирование проводилось с использованием уравнения Френкеля [23]. Для подгонки расчетной кривой под экспериментальную варьировалась толщина слоя. Точность определения  $d$  рентгенографическим методом была не ниже  $\sim 0.5$  нм. Это значение было найдено эмпирическим путем множественных измерений, а также повторных измерений одного образца. На рис. 1 для примера представлена расчетная и экспериментальная дифрактограммы малоуглового рассеяния пленки  $\text{Bi-Sb}$   $d = 30.8$  нм.

Точность измерения  $d$  с помощью интерферометра МИИ-4 (определяемой по смещению интерференционных полос) была не ниже  $\pm 10\%$ . При фиксированной толщине пленок  $\text{Bi-Sb}$  в ряде случаев проводилось сопоставление результатов измерения толщины рентгенодифракционным и интерферометрическим методами, что позволяло уточнить градуировочные кривые. На основе всей совокупности результатов измерения толщины двумя методами были построены градуировочные графики зависимости  $d$  полученных образцов от изменения частоты  $\Delta f$  кварцевого резонатора при осаждении пленки, с помощью которых, зная количество осажденного вещества в Гц, нетрудно подсчитать истинную толщину пленки висмут-сурьма  $d = f \Delta d / \Delta f$ .

Измерение  $\sigma$  проводили при постоянном токе через образец при комнатной температуре с точностью

не ниже  $\pm 5\%$ . В качестве контактов использовали серебряную пасту.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 2 представлена экспериментальная и теоретическая, рассчитанная в рамках ТФЗ [24-26], зависимость электропроводности от толщины пленок твердого раствора  $\text{Bi-Sb}$ , полученных из кристаллов, содержащих 9 ат.%  $\text{Sb}$ .

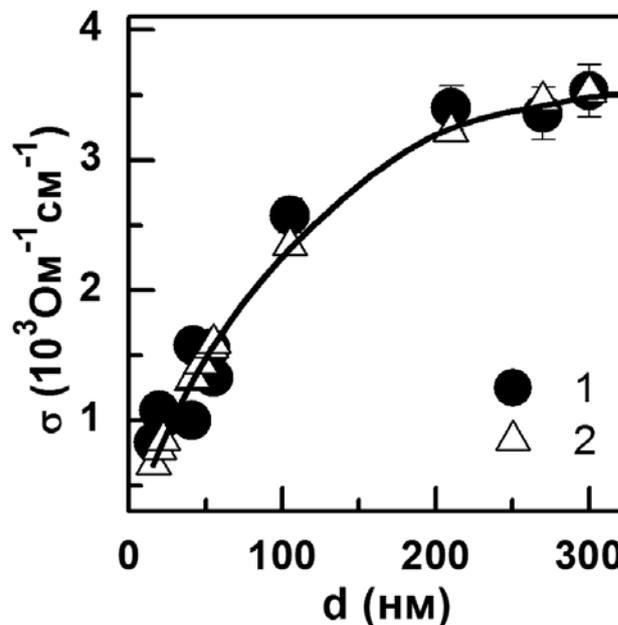


Рис. 2 Зависимость электропроводности  $\sigma$  от толщины пленки для твердого раствора  $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ : 1 – экспериментальные данные, 2 – теоретически рассчитанные в соответствии с ТФЗ [24-26] значения  $\sigma$ .

Отличная от нуля проводимость в пленках  $\text{Bi-Sb}$  наблюдалась, начиная с толщины  $d \approx 7$  нм, соответствующей переходу от островковой пленки к структуре с каналами. Из рис. 2 видно, что электропроводность при увеличении толщины пленки до  $d \approx 200$  нм монотонно увеличивается, после чего практически не изменяется.

Значение электропроводности для поликристаллов  $\text{Bi-Sb}$ , использовавшихся в качестве шихты при изготовлении пленок, составляло  $\sigma \approx 3800$  ( $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Как видно из рис.2, значения  $\sigma$  для пленок толщиной 200-300 нм близки к значению  $\sigma$  массивных кристаллов  $\text{Bi}_{91}\text{Sb}_9$ , что является дополнительным подтверждением воспроизводимости состава шихты в тонких пленках  $\text{Bi-Sb}$ .

Наблюдаемое монотонное снижение электропроводности с уменьшением толщины пленки на рис. 2 является проявлением классического размерного эффекта, связанного с увеличением вклада поверхностного рассеяния при уменьшении толщины пленки.

Согласно теории классического размерного эффекта Фукса - Зондгеймера [24-26] зависимость электропроводности от толщины пленки при условии, что  $d \ll l$ , имеет вид:

$$\frac{\sigma_d}{\sigma_\infty} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{d}{l} \cdot \ln \frac{l}{d}, \quad (1)$$

где  $l$  - длина свободного пробега в массивном материале;  $p$  - коэффициент зеркальности;  $\sigma_d$  - электропроводность пленки толщиной  $d$ ;  $\sigma_\infty$  - электропроводность в массивном состоянии.

Как видно, ТФЗ [24-26] содержит два независимых параметра: отношение  $d/l$  и параметр зеркальности ( $p$ ), характеризующий долю электронов, упруго отраженных от поверхности пленки. Значение  $p$  лежит между 0 (для полностью диффузного рассеяния) и 1 (для полностью зеркального). В последнем случае размерный эффект не будет наблюдаться. ТФЗ предполагает реализацию классического размерного эффекта в случае преимущественно диффузного характера рассеяния, то есть при достаточно низких значениях коэффициента зеркальности. В ТФЗ принят ряд упрощений: рассматривается металл со сферической поверхностью Ферми и изотропной  $l$ , не зависящей от  $d$ , предполагается, что  $p$  является константой, одинаковой для обеих поверхностей, не зависящей от  $d$ , угла падения на поверхность, траекторий электронов.

Используя в качестве  $\sigma_\infty$  значение электропроводности для пленок Bi-Sb толщиной  $d = 200-300$  нм -  $\sigma \approx 3600$  (Ом·см)<sup>-1</sup> - и варьируя значения  $p$  и  $l$ , по формуле (1) были рассчитаны теоретические зависимости  $\sigma(d)$  (рис.2). Сопоставление экспериментальной и теоретически рассчитанной в рамках ТФЗ [24-26]  $d$ -зависимости электропроводности позволило установить, что наилучшее соответствие кривых наблюдалось при значении коэффициента зеркальности  $p = 0.55 \pm 0.05$  и при длине свободного пробега  $l = 900 \pm 50$  нм.

Сравнивая полученные значения средней длины свободного пробега ( $l = 900 \pm 50$  нм) со значениями  $l$  для пленок Bi, полученных в аналогичных условиях [5,6], можно видеть, что эти значения очень близки, хотя введение в висмут примеси Sb должно казалось бы привести к дополнительному рассеянию носителей заряда и, соответственно, к уменьшению  $l$ .

Отметим также, что используя полученные в работе [8] зависимости  $\rho(d)$  пленок Bi при комнатной температуре, проведена в рамках теории Фукса-Зондгеймера оценка значений коэффициента зеркальности и длины свободного пробега. Полученные таким образом значения:  $p = 0.60 \pm 0.05$   $l = 1000 \pm 50$  нм, - практически совпали с результатами настоящей работы для пленок твердого раствора Bi-Sb (9 ат.% Sb). Одной из возможных причин близости значений

$p$  и  $l$  в пленках висмута и твердого раствора Bi-Sb может являться немонотонный характер зависимостей кинетических коэффициентов от состава [27,28].

С другой стороны, сравнение значений длины свободного пробега, полученных в [20, 21] для поликристаллических пленок Bi-Sb, содержащих 7 и 12 ат.% Sb ( $l = 60 - 230$  нм), со значениями, полученными в настоящей работе для монокристаллических пленок, содержащих 9 ат.% Sb ( $l = 900$  нм), показывает, что рассеяние носителей заряда на границах зерен существенно снижает длину свободного пробега.

## Выводы

При комнатной температуре получены зависимости электропроводности от толщины ( $d = 7-300$  нм) эпитаксиальных тонких пленок твердого раствора Bi-Sb (9 ат.% Sb), выращенных методом термического испарения в вакууме на подложках из слюды.

Установлено, что рост толщины пленок до  $d \approx 200$  нм вызывает монотонное увеличение электропроводности, после чего с ростом  $d$  электропроводность практически не изменяется, т. е. проявляется классический размерный эффект.

Анализ экспериментальных данных в рамках теории Фукса-Зондгеймера позволил оценить длину свободного пробега электронов ( $l = 900 \pm 50$  нм) и параметр зеркальности ( $p = 0.55 \pm 0.05$ ).

Работа выполнена при поддержке ДФФД МОНУ (грант № ФУ / 408-2008).

1. Ю.Ф. Комник Физика конденсированных металлических пленок, Наука, М. (1979), 270с.
2. R.A. Hoffman, D.R. Frankl. Phys. Rev. B, 3, №6, 1825-1833 (1971).
3. Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб. ЖЭТФ, 54, №1, 61-68 (1968).
4. Ю.Ф. Комник, Л.С. Палатник. ФТТ, 7, №2, 539-542 (1965).
5. З. Мустафаев, Б.С. Фрайман, А.Ф. Чудновский. ФТП, 5, №1, 242-246 (1971)
6. И.З.Окунь, Б.С. Франйман, А.Ф. Чудновский. ФТП, 2, №4, 715-717 (1972).
7. M. Subotowicz, M. Jalochowski, B. Mikolajczak, P. Mikolajczak. Phys. Stat. Sol. A., 17, №1, 79-87 (1973).
8. Ю.Ф. Комник, В.В. Андриевский. ФНТ, 1, №1, 104-119 (1975).
9. Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон. Письма в ЖЭТФ, 3, № 1, 114-118 (1966).
10. P. Duggal, Raj Rup, P. Tripathi. Appl. Phys. Let., 9, № 8, 293-295 (1966).
11. S.M. Akhtar, E.E. Khawaja. Phys. Stat. Sol. A. 87, 335-340, (1985).
12. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок, Наука, М. (1972), 320 с.

13. Н.Б. Брандт, Е.А. Свистова, М.В. Семенов. ЖЭТФ, 59, №2(8), 434-444. (1970).
14. B. Lenoir, A. Dauscher, Yu.I. Ravich. Proc. 15 ICT. (1996). P.1 - 13.
15. Ю.В. Никитин, Е.И. Бухштаб, Ю.Ф. Комник. ФНТ, 4, № 11, 1440 – 1452 (1978).
16. M.M.E. Favennec, M. Le Contellec, J.Y. Le Traon. Thin Solid Films, –13, 1, 73-79 (1972).
17. M.P. Favennec et M. Le Contellec. Solid State Communications. 13, 2, 141-146 (1973).
18. Ю.Ф. Комник, Ю.В. Никитин, Е.И. Бухштаб. ФНТ, 4, № 9, 1143 – 1155 (1978).
19. F. Volklein and E. Kessler. Phys. Stat. Sol. (b), 143, 121-130 (1987).
20. R. C. Mallik, V. D. Das. J. Appl. Phys., 98, 0237101-0237108 (2005).
21. R. C. Mallik, V. D. Das. Vacuum, 77, № 3, 275-285 (2005).
22. Д.С. Орлова, Е.И. Рогачева, А.Ю. Сипатов, С.Н. Григоров, А.Г. Федоров, М.В. Добротворская. Мат-лы IV Междунар. науч. конф. “Актуальные проблемы физики твердого тела”, Минск: НПЦ НАН Беларуси по материаловедению (2009) Т.2, 337-338.
23. А.В. Виноградов, И.В. Кожевников. Многослойные рентгеновские зеркала. Рентгеновская оптика, Труды ФИАН, М.: Наука. 196, 75 (1989).
24. K. Fuchs. Proc. Cambridge Philos. Soc., 34, 100-108 (1938).
25. E.H. Sondheimer. Adv. Phys., 1, 1, 1-42 (1952).
26. E.H. Sondheimer. Phys. Rev., 80, 401-406 (1950).
27. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and O.N. Nashchekina, Physica status solidi, A 207, № 2, 344-347, (2010).
28. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Appl. Phys. Lett., 94, №20, 202111(2009).