МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» «Институт естественных и точных наук» Факультет «Физический» Кафедра «Физика наноразмерных систем»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА		ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ		
Рецензент,		Заведующий кафедрой		
д.х.н., профессор		д.ф-м.н., профессор		
/Д.	Г. Клещев /		/В.П. Бескачко/	
«»	2020г.	«»	2020г.	

Исследование размерных эффектов электросопротивления

в тонких пленках полуметаллов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ ЮУрГУ – 11.04.04.2020.038 ПЗ ВКР

Нормоконтроле к т н доцент	ep,	Руководитель рабо д ф -м н профессо	ты,
	/ Н.С. Колмакова /		/В.М. Березин /
«»	2020г.	«»	2020г.
		Автор работы, студент группы ЕТ	- 263
			/В.С. Лукашев /
		«»	2020г.

Челябинск 2020

АННОТАЦИЯ

ЛукашевВ.С. Исследование размерных эффектов электросопротивления в тонких пленках полуметаллов. – Челябинск: ЮУрГУ, ИЕТН, Ф; ЕТ-263, 2020, 56 с., 18 ил., библиогр. список – 75 наим.

Методом электронно-лучевого распыления кристаллов висмута в безмаслянном вакууме, на стекле, получена серия однородных образцов тонких пленок висмута толщиной от 10 до 250 нм, произведена аттестация образцов на однородность пленки, исследовано влияние толщины пленки висмута на её электропроводность, выявлены закономерности проявления размерных эффектов электросопротивления в плёнках висмута, произведена оценка величины размерного эффекта в пленке висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки полуметаллов, электронно-лучевое распыление, электропроводность, размерные эффекты.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ
ВВЕДЕНИЕ7
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНОКАХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ 9
§1.1 Явления переноса электрического заряда в тонких пленках полуметаллов. 9
§1.2 Размерные эффекты в тонких пленках полуметаллов 12
Выводы к главе 1
ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛУМЕТАЛЛОВ
§2.1 Методы получения тонких плёнок полуметаллов
§2.2 Влияние технологических режимов напыления на качество тонких пленок висмута
§2.3 Методы контроля толщины тонких пленок висмута
§2.4 Методы исследования электрического сопротивления тонких пленок полуметаллов
§2.5 Особенности морфологии поверхности тонких плёнок висмута 29
Выводы к главе 2
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА
§3.1 Исследование морфологии тонких плёнок висмута
§3.2 Аттестация плёнок висмута
§3.3 Зависимость удельного сопротивления плёнок висмута от толщины 39
§3.4 Зависимость поверхностного сопротивления плёнок висмута от температуры
ГЛАВА 4 ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ВИСМУТА
§4.1 Численная оценка коэффициента зеркальности в тонких плёнках висмута. 44
§4.2 Численная оценка длины свободного пробега в тонких плёнках висмута. 45
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы связана с изменением физических свойств веществ при переходе веществ от объёмных кристаллов к тонким плёнкам.

Изменение физических свойств вещества, находящегося в виде тонкой плёнки в значительной мере обусловлено влиянием размерных эффектов. На явления переноса электрического заряда в тонких плёнках оказывают влияние: классический и квантовый размерные эффекты. Определение влияния и вклада каждого из этих эффектов — представляет собой востребованную и сложную задачу.

Размерный эффект — изменение в свойствах материала объекта, когда хотя бы одно из линейных измерений этого объекта оказывается сравнимым с характерной длиной какого-либо физико-химического процесса в материале. Примерами таких характерных длин являются длина волны де Бройля и длина свободного пробега электронов.

Исследование структуры получаемых пленок в зависимости от технологических условий их получения, исследование электрических свойств тонких плёнок полуметаллов в зависимости от толщины плёнки является актуальной задачей.

Полуметаллы — наиболее подходящие объекты для изучения размерных эффектов в тонких пленках. К полуметаллам относят: кремний, бор, германий, мышьяк, сурьму, теллур, а также висмут и углерод (полоний, астат, олово и фосфор). В качестве основного объекта исследований в данной работе, из полуметаллов, был выбран висмут. Тонкие пленки висмута обладают уникальными электронными свойствами такими как: малая эффективная масса основных носителей заряда, большая длина свободного пробега и высокая подвижность электронов. Уникальность свойств тонких пленок висмута, и

-7-

технологичность их получения, больше всего подходят для изучения размерных эффектов электросопротивления.

Рассмотрим две основные причины изменение физических свойств вещества находящегося в виде тонкой плёнки.

Первая причина это разнообразность структуры пленки. В зависимости от технологии получения пленки можно получить структуру от мелкодисперсной до монокристаллической, при этом каждая структура будет обладать своими специфическими свойствами.

Вторая причина, это уменьшение толщины пленки до толщины сравнимой с длиной свободного пробега основных носителей заряда, что приводит к возникновению размерных эффектов. Размерные эффекты оказывают влияние на большинство физических явлений, наблюдаемых в тонких плёнках, но при этом проявляются в разных веществах с разной степенью. Например при близости толщины плёнки и длины свободного пробега электрона, размерный эффект начинает влиять на электропроводность пленки.

Для исследования физических свойств тонких плёнок висмута, в представленной работе был выбран следующий диапазон толщин плёнок: от области проявления классического размерного эффекта (250 нм) до области возможного проявления квантового размерного эффекта (10нм).

-8-

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНОКАХ ПОЛУМЕТАЛЛОВ

В главе рассматриваются теоретические и экспериментальные аспекты размерных эффектов, наблюдаемых в явлениях переноса электрического заряда в тонких плёнках полуметаллов.

§1.1 Явления переноса электрического заряда в тонких пленках полуметаллов.

На кристаллическую структуру тонких плёнок оказывает влияние множество факторов [6; 15]:

- физическая или химическая технология получения пленки (вакуумное напыление, магнетронное распыление, электрохимическое осаждение, и др.);
- качество остаточных газов в технологическом объёме(чистота и глубина вакуума);
- условия роста плёнки (скорость распыления материала);
- температура подложки (до, во время и после напыления);
- отжиг плёнки (температура и время отжига).

Образование плёнок связано с формированием зачаточных кристаллов и конденсации частиц на кристаллах, эти объекты могут содержат различные дефекты: дислокации, вакансии, остаточный газ.

В работах [11; 12] отмечается, что распространенные объемные дефекты кристаллической структуры в плёнках это — границы блоков плёнки и микропоры, которые возникают как при неплотной стыковке отдельных

растущих кристаллитов, так и в случае не перпендикулярного направления осаждаемого молекулярного пучка.

В работах [8–10], выдвигаются предположения о том, что при уменьшении толщины пленки висмута до 20–30 нм — возможен перехода из полуметаллического в состояние полупроводниковое.

В работах [5; 6; 9; 13; 16] и других содержатся данные, согласно которым плёнки висмута на стекле (слюде и многих других подложках), полученные методом вакуумного напыления, в основном имеют блочную структуру, при условии, когда температура подложки большей 50 °C. Параметры технологического режима при которых были получены пленки (температура подложки, скорость осаждения, толщина) влияют на размеры блоков. Согласно исследованиям проведенным в работах [14; 17–22] размер кристаллита увеличивается с увеличением толщины плёнки.

В работах [6; 13] показаны механизмы конденсация висмута на подложке в зависимости от типа подложки: «пар-кристалл» — при температуре подложки ниже 90°С, «пар-жидкость-кристалл» — при температуре выше 90°С.

В работах [17; 21; 41; 42] отмечается, что отжиг плёнок после напыления увеличивает средний размер кристаллитов в несколько раз, что существенным образом улучшает структуру пленки.

После открытия на висмуте эффекта де Гааза – ванАльфена [36, 37] начались исследования зонной структуры висмута.

В работах [30, 31] в МГУ им. М. В. Ломоносова проведены исследования по зонной структуре висмута, выявлены закономерности электронного энергетического спектра носителей заряда в кристаллах висмута и других полуметаллах по теории Шубникова–де Гааза.

-10-

В работах [43, 44–46] предложен и опробован метод зонной перекристаллизации под покрытием, для получения монокристаллических плёнок висмута на различных подложках.

В работах [5; 13; 33] отмечается, что кристаллическая структура поверхности висмута (111) оказывается преимущественной, при этом, предполагается, что кристалл заканчивается двойным слоем.

Указанные выше особенности также подтверждаются известными механическими свойствами висмута, легко раскалывающегося вдоль плоскости (111) предположительно между двумя бислоями (Ві (111) — плоскость совершенной спайности кристаллов висмута).

В работе [4] рассматриваются уникальные свойства висмута, и отмечается, что классификация висмута как полуметалла связана с его особой электронной структурой.

-11-

§1.2 Размерные эффекты в тонких пленках полуметаллов.

Работы по изучению классического размерного эффект, в первые были опубликованы в 1949 году [23].

В 1901 году J. J. Thomson первым дал теоретическое описание эффектов, наблюдаемых в тонких плёнках [25]. В работе Томсон приводит вывод уравнения, связывающего среднюю длину свободного пробега, и частиц переносящих ток, в металлической плёнке λ_п и массивном кристалле λ_K:

$$\lambda_{\pi} = d \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{\lambda_{\kappa}}{d} \right), \tag{1}$$

где *d* — толщина плёнки.

Обсуждение работы Томсона [25] дал К. Fuchs в своей статье 1938 года [86]. В ней он приводит изменённую формулу Томсона, связывающую проводимости плёнки σ_n и массивного кристалла σ_{κ} :

$$\frac{\sigma_{\rm n}}{\sigma_{\rm K}} = \frac{d}{2\lambda_{\rm K}} + \frac{3}{2} , \qquad (2)$$

где λ_{K} — средняя длина свободного пробега электронов в кристелле.

Далее Фукс выводит более точные уравнения, связывающие проводимость плёнки *σ*_п и массивного кристалла *σ*_к в случае:

— сильно шероховатой поверхности — происходит случайное рассеяние электронов на поверхности, (в дальнейшем коэффициент диффузности *q*);

— идеально плоской поверхности — происходит частично упругое отражение электронов от поверхности, (в дальнейшем коэффициент зеркальности *p*).

Коэффициент диффузности q = 1 - p. Коэффициент зеркальности может меняться от 0 до 1 и означает при единичном значении полное отражение.

Если одна часть электронов ϵ рассеивается не упруго а другая часть электронов претерпевает упругое рассеяние на поверхности плёнки, то выражение отношений проводимостей принимает следующий вид (по Фуксу):

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_n}{\sigma_\kappa} &= 1 - \frac{3 \cdot (1-p)}{8k} + \frac{3}{4k} (1) \\ &- p)^2 \sum_{\nu=1}^{\infty} p^{\nu-1} \left\{ B(k\nu) \left(k^2 \cdot \nu^2 - \frac{k^4 \cdot \nu^4}{12} \right) \right. \\ &+ e^{-k\nu} \left(0.5 - \frac{5}{6} k\nu - \frac{k^2 \cdot \nu^2}{12} + \frac{k^3 \cdot \nu^3}{12} \right) \right\}, \end{aligned}$$
(3)

де
$$k = \frac{d}{\lambda_{\kappa}}$$
 $B(x) = \int_{x}^{\infty} \frac{e^{-\xi}}{\xi} d\xi$

ГД

Для пленок малой толщины (k << 1) формула (1.4) принимает вид:

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_\kappa} \propto \frac{3}{4} \cdot (1-p) \cdot k \cdot \ln \frac{1}{k}$$
⁽⁴⁾

В обзоре 1952 года, Е. Н. Sondheimer (Зондхаймер) приводит решения кинетического уравнения Больцмана для тонких металлических плёнок. Зондхаймер также впервые предсказывает осцилляции сопротивления плёнки в не квантующем магнитном поле [24].

Зондхаймер приводит выражение отношений проводимостей массивного кристалла и плёнок малых толщины (k << 1) следующего вида:

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_\kappa} \propto \frac{3}{4} \cdot \frac{(1+p)}{(1-p)} \cdot k \cdot \ln \frac{1}{k}.$$
(5)

Методом решения уравнения Больцмана и использование граничных условий с учетом коэффициента зеркальности были получены формулы:

Для d > λ:

$$\rho = \rho_0 + \frac{3\lambda_o \rho_0}{8d} (1-p) \tag{6}$$

Для d << λ_o :

$$\rho = \rho_0 + \frac{4}{5} \frac{\lambda \rho_0}{d} (\ln \frac{\lambda}{d})^{-1} (1-p)$$
⁽⁷⁾

где ρ_o — удельное сопротивление массивного образца; ρ — удельное сопротивление пленки, где λ_o - длина свободного пробега электронов в массивном образце.

$$\frac{1}{\rho * d} = \frac{3}{4} * \frac{1+p}{1-P} * \frac{1}{\rho_0 * \lambda} (ln\lambda - lnd)$$
(8)

Тогда 1/рd представляет собой прямую линию [4444]

$$l/\rho d = a - b \cdot \ln \lambda \tag{10}$$

где *а* и *b* — коэффициенты формулы Фукса.

Точка пересечения этой прямой с осью абсцисс позволяет посчитать значение λ . Если $1/\rho d = 0$, то $a = b \cdot ln \lambda_o$, и следовательно $\lambda = \lambda_o$. Далее, если известно ρ_o можно определить р.

В теории Фукса-Зондхаймера коэффициент зеркальности p для обеих границ плёнки полагается одинаковым и не учитывая рассеяние электронов на границах кристаллитов. Особенностью модели является отсутствие размерного эффекта для полностью зеркального отражения (p = 1), а при уменьшении толщины плёнки проводимость стремится к нулю если (p < 1). Применимость теории Фукса-Зондхаймера ограничивается довольно жесткие границами.

В работе [26] (в условиях классического размерного эффекта) рассматривается влияние шероховатости поверхности плёнки на явления переноса.

В работе [27] А. F. Mayadas и М. Shatzkes (Ф. Маядасу и М. Шацкесу) (так же в условиях классического размерного эффекта) рассматривается влияние эффектов на проводимость поликристаллических плёнок. Механизмы рассеяния — на внешних границах плёнки и на границах зёрен — не являются независимыми друг от друга в случае плёнок малых толщин.

По модели Маядаса-Шацкеса проводимость поликристаллической плёнки малой толщины вычисляется так:

$$\sigma_{film} = \sigma_g \quad \frac{6 \sigma_{bulk}}{\pi \kappa} \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_1^\infty \frac{\cos^2 \varphi}{H^2(x,\varphi)} \left(\frac{1}{x^3} - \frac{1}{x^5}\right) \frac{1}{1 \epsilon} \frac{e^{-\kappa x H(x,\varphi)}}{e^{-\kappa x H(x,\varphi)}} dx,$$
(11)

где σ_g — проводимость массивного кристалла (поликристаллического) или толстой плёнки, (можно пренебречь влиянием поверхностного рассеяния).

$$\sigma_{g} = \sigma_{bulk} \quad f(\alpha),$$

$$H(x,\varphi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos\varphi\sqrt{1 - 1/x^{2'}}},$$

$$f(\alpha) = 1 \quad \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^{2} \quad 3\alpha^{3}\ln(1 + \alpha^{-1}),$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{bulk}}{D} \frac{R}{1 - R'},$$
(12)

где *D* — средний размер кристаллита в плёнке; *R* — коэффициент зеркальности для рассеяния основных носителей на границе блока.

Для толстых плёнок по правилу Маттиссена — проводимость плёнки находится следующим образом:

$$\rho_{film} = \rho_{bulk} + \rho_{SS} + \rho_{GB},$$

$$\rho_{SS} = \frac{3}{8} \rho_{bulk} (1 \quad \epsilon) \frac{\lambda_{bulk}}{t},$$

$$\rho_{GB} = \frac{3}{2} \rho_{bulk} \frac{\lambda_{bulk}}{D} \frac{R}{1 \quad R}.$$
(13)

Модель Маядаса-Шацкеса и Фукса-Зондхеймера широко применяются для обработки экспериментальных данных. Зависимость проводимости от толщины плёнки в этих моделях одинакова. В работах [28, 29, 34], эта проблема обсуждается. Авторы сравнивая температурные зависимости удельного сопротивления объёмного кристалла и металлической плёнки, не нашли значительных отличий и полагают, что рассеяние носителей заряда происходит не на поверхности плёнки, а на границах кристаллитов.

В работах [38; 39] к экспериментальным данным применяются обе модели и сравниваются результаты.

В работе 1969 года в статье R. Gerber и J.-L. Mayer [35], исследовались плёнки висмута на стекле толщиной от 10 до 600 нм, полученные испарением в вакууме (10⁻⁶ мм рт. ст.). Авторы провели приближенные расчеты по теории Фукса-Зондхаймера для двух границ верхней и нижней с коэффициентами зеркальности 0,5/0,5; и 1/0,75 соответственно.

В работе 1973 года [49] Konczak, с уменьшением толщины плёнки висмута наблюдалось равномерное увеличение удельного сопротивления.

В работах С. Pariset [40; 48] получены значения коэффициента зеркальности в пределах 0,65–0,85 для плёнок висмута толщиной 20–50 нм.

В работах В. М. Грабова, В. А. Комарова и Е. В. Демидова [7; 43; 49; 50– 52], Т. В. Михайличенко [11], В. И. Бурчаковой [53] коэффициент зеркальности, для тонких плёнок висмута, по модели Фукса-Зондхаймера, оценён в пределах 0,7–0,9. В работе [50] показано, что рассеяние носителей заряда на поверхности плёнки приводит к ограничению подвижности электронов, а рассеяние на границах кристаллитов приводит к ограничению подвижности дырок.

Работы Ю. Ф. Комника и др. [6; 54–56] посвящены изучению проявления классического размерного эффекта в тонких плёнках висмута.

Одним из актуальных вопросов в настоящее время, является вопрос об.

Ю. Ф. Комник в работе [57], рассмотрел вопрос изменения концентрации носителей заряда между массивным кристаллом висмута и плёнкой висмута, а также установил рост концентрации носителей заряда с уменьшением толщины плёнки. Объяснение эффекта дано в [6; 57] предположительно из-за приповерхностного изгиба зон вследствие перераспределения концентрации носителей.

Выводы к главе 1

1. Литературных данных изучению физических свойств по достаточно монокристаллического висмута много, параметры зонной структуры и носителей электрического заряда определены высокой С точностью.

2. Изучению рельефа поверхности (морфологии) плёнок висмута посвящено мало работ, поэтому изучение поверхности плёнок в зависимости от толщины и условий их получения представляет большой интерес.

3. Кристаллическая структура тонких плёнок висмута изучена разными методами до самых малых толщин. Отмечается, что изменение параметров кристаллической решётки происходит в тонких плёнках, толщиной менее 12 нм.

4. Сравнивая результаты экспериментов полученных различными авторами, в схожих технологических условиях наблюдается большой разброс в измеренных значениях удельного сопротивления и других характеристик.

5. Для получения достоверных результатов и установления закономерностей размерных эффектов электросопротивления в тонких плёнках висмута, необходимо тщательно контролировать: технологические условия получения пленок и формирование структуры пленки; толщину исследуемых плёнок.

6. В рассмотренных работах и литературе, описания закономерностей влияния размерных эффектов на свойства тонких плёнках висмута, не достаточно. Также наблюдаются несоответствия между экспериментальными данными и теоретическими оценками. Вышеизложенное подтверждает актуальность дальнейших исследований свойств тонких плёнок полуметаллов.

7. Для уточнения соотношения вкладов классического и квантового размерных эффектов в явления переноса электрического заряда в тонких пленках полуметаллов требует дальнейшего изучения.

-18-

ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛУМЕТАЛЛОВ

В главе описаны оборудование и методики, использованные при получении И исследовании тонких плёнок полуметаллов. Методики исследования представленные в настоящей главе являются апробированными и описанными в научной и учебной литературе. Предложены методы повышения качества пленок на исследуемом оборудовании и методы повышения точности измерения параметров пленок. Предложенные методы проверены частично, для некоторых пленок, и нуждаются в дальнейшей оптимизации и проверке пригодности для других видов пленок, а также необходима модернизация оборудования для повышения удобства применения этих методов. Образцы пленок висмута заданной толщины, в едином технологическом процессе, на стекле, были получены на установке «TORR500».

§2.1 Методы получения тонких плёнок полуметаллов.

Большое количество работ посвящено исследованию тонких плёнок висмута на слюде. Согласно работам [11; 18; 43; 58–60] в качестве материала для подложки рекомендуется выбирать слюду $(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ по ГОСТ 13750-88). Слюда широком интервале В температур определяет преимущественное направление роста кристаллитов плёнки, перпендикулярно поверхности подложки, поверхность слюды является атомарно гладкой, что так способствует единой кристаллографической же ориентации плёнки И уменьшению количества дефектов в получаемых плёнках.

Существует множество физических и химических методов получения тонких плёнок висмута [75]: электрохимическое осаждение; электроннолучевое и магнетронное распыление; молекулярно-лучевая эпитаксия; ионноплазменное напыление; термическое испарение в вакууме, и другие.

Для получения тонких плёнок полуметаллов, в настоящей работе, был использован метод электронно-лучевого распыления в вакууме. Выбор данного метода обусловлен наличием ряда преимуществ, а также наличием оборудования. Данный метод хорошо подходит для получения тонких плёнок висмута, это связано с высоким давлением паров висмута.

Внешний вид комбинированной системы электронно-лучевого и магнетронного распыления в вакууме «TORR500» приведен на рисунке 1.



Рисунок 1. Комбинированная система электронно-лучевого и магнетронного распыления в вакууме «TORR500»

Конструктивной особенностью установки «TORR500» — является наличие двухступенчатой системы откачки, состоящей из безмаслянных вакуумных насосов, турбомолекулярного и спирального типа. Работа в свободной от углеводородных загрязнений среде (безмаслянном вакууме), обеспечивает получение более качественных пленок. Установка позволяет провести напыление до 7 видов различных материалов за цикл без разгерметизации вакуумной камеры.

Технические характеристики установки «TORR500».

Магнетронное распыление — технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда в скрещённых полях. Технологическое значение магнетронного распыления заключается в том, что бомбардирующие поверхность катода (мишени) ионы распыляют её.

Возможности магнетронного распыления: нанесение тонких пленок металлов и диэлектриков (толщиной до 10 мкм) в условиях вакуума от 10^{-1} до 10^{-3} мм рт.ст. на стекло, керамику, металл, пластик, ткань (диаметром до 110мм, толщиной до 5мм, с нагревом до 500°С, с вращением и без). Количество испаряемого материала: до 5см³ за цикл с одного магнетрона, (2 магнетрона DC, 1 магнетрон AC – 3 вида материалов без разгерметизации). Вид испаряемого материала: мишень диаметром 50мм, толщиной от 1мм до 8мм.

Электронно-лучевое распыление — технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью распыления вещества пучком электронов. Свободные электроны в вакууме могут управляться электрическим и магнитным полями для формирования тонкого пучка. Там, где пучок сталкивается с твердотельным веществом, электроны преобразуются в тепло или кинетическую энергию. Эту концентрацию энергии в небольшом объеме вещества можно точно контролировать электронным способом.

Возможности электронно-лучевого распыление: нанесение тонких пленок металлов, оксидов и диэлектриков (толщиной до 500 нм) в условиях вакуума от

-21-

10⁻⁴ до 10⁻⁷ мм рт.ст. на стекло, керамику, металл, пластик, ткань, бумагу (диаметром до 110мм, толщиной до 5мм, с нагревом до 500°С, с вращением и без). Количество испаряемого материала: до 1 см³ за цикл с одного тигля, (4 тигля – 4 вида материалов без разгерметизации). Вид испаряемого материала: порошок, гранулы, кристаллы.

Для данной установки предельным давлением остаточных газов в камере для напыления является давление 10⁻⁸ мм рт. ст. Рабочее давление остаточных газов в камере достигается с помощью безмасляных насосов — спирального и турбомолекулярного, что обеспечивает высокую степень чистоты плёнки и её поверхности. Процесс формирования плёнок производится в вакууме, что приводит к минимальному загрязнению плёнок примесями и остаточными газами.

Испарение гранул висмута из тигля осуществляется с помощью сканирующего электронного луча, что обеспечивает равномерность прогрева испаряемого вещества и, следовательно, временную стабильность скорости испарения. Благодаря электронно-лучевому нагреву оказывается возможным применение малых скоростей осаждения материала (~1,5 Å/c) на подложку. Контроль скорости осаждения поддерживался автоматически с помощью контроллера SQC-300 по показаниям кварцевого резонансного датчика. Стабилизация температуры подложки В установке осуществлялась С использованием автоматического терморегулятора.

Для вычисления коэффициента пересчета кварцевого датчика толщины, был применен гравиметрический метод определения толщины пленки, который показал, что датчик толщины занижает показания примерно в 2 раза, хотя этот метод не дает большой точности для тонких пленок. Дополнительно толщина пленки висмута проверялась методом фотограмметрии, с помощью микроскопа JSM-6460LV, где был подтвержден этот коэффициент.

§2.2 Влияние технологических режимов напыления на качество тонких пленок висмута.

Для выбора оптимального технологического режима получения тонких пленок висмута, по критерию однородности пленки, необходимо было провести исследование влияния режимов напыления на качество пленок.

Было проверено несколько технологических режимов напыления с разной температурой подложки от комнатной (без нагрева) до 200 °C, и с разной скоростью напыления от 1,5 до 50 Å/с. Влияние отжига на физические свойства полученных пленок экспериментально не проверялось.

При обычном, раздельном, напылении каждого образца, повторяемость результатов сильно зависит OT скорости напыления И ОТ скорости формирования начального слоя. Так например при раздельном напылении, получить две одинаковые по толщине тонкие пленки очень сложно, из-за условий формирования пленки (в основном разных влияет скорость напыления). Для толстых пленок раздельное напыление не столь значительно.

Для устранения этого недостатка был опробован улучшенный вариант напыления, когда рост пленок проводился последовательно на начальный слой (сформированный одновременно на всех подложках), при этом повторяемость стала лучше.

Основываясь на опыте предыдущих экспериментов был опробован метод, который еще больше повышает качество пленок, суть его заключается в следующем: на чистые стеклянные подложки, предварительно наносится начальный слой, одновременно на все образцы, а на подложках одновременно формируются одинаковые зародышевые кристаллы для роста пленки, затем при достижении минимальной толщины пленки для первого образца, он закрывается заслонкой, прекращая рост пленки, когда по датчику толщины будет достигнута следующая запланированная толщина, второй образец закрывается заслонкой, и так для всех остальных образцов, причем для толстых пленок можно увеличить скорость осаждения. Таким образом разница в

-23-

структуре пленок будет минимальной, а разница в толщине пленок более пропорциональной. Применение этого метода требует модернизации установки.

Аттестация пленок на однородность проводилась несколькими методами: четырехзондовый метод применялся для тех пленок, поверхностное сопротивление которых позволял измерить прибор ИУС-3, для коэффициента полупрозрачных пленок применялся метод измерения участках приборе КФК-3, светопропускания разных пленки на на дополнительно поверхность пленок исследовалась с помощью электронного растрового микроскопа JSM-6460LV.

В результате был определен оптимальный технологический процесс. Для тонких пленок менее 100 нм - подходит режим с нагревом подложки до 100 градусов и скоростью напыления до 5 Å/c, для толстых пленок можно увеличить скорость напыления в 10 раз, после формирования начального слоя сформированного с низкой скоростью напыления. Влияние отжига на физические свойства полученных пленок экспериментально не проверялось.

§2.3 Методы контроля толщины тонких пленок висмута.

В настоящее время существует множество методов определения толщины плёнок во время напыления и после напыления: метод эллипсометрии, резистивный и емкостной, интерференционный метод, метод атомно-силовой микроскопии, фотограмметрический, метод кварцевого резонанса и другие. Но все они имеют свои области применения и ограничения. Поиск новых способов контроля толщины тонких плёнок висмута продолжается [158].

1. Метод контроля толщины пленки с помощью кварцевого датчика.

Для контроля скорости осаждения веществ используются традиционные системы на основе кварцевого резонатора. Обычно площадь датчика составляет около 0,25 см², поэтому он отражает точечную картину осаждения в конкретном месте установки. Структура потока частиц летящего от испарителя сложна и неоднородна, причем центр потока частиц в любой момент времени не совпадает с центром подложки. Следовательно, по показаниям одного точечного датчика не получится полностью определить однородность напыления по поверхности подложки. Одно из решений – разместить несколько таких датчиков толщины по описывающему подложку треугольнику. В результате у оператора появляется возможность определить, в какую сторону необходимо сместить луч по поверхности мишени, чтобы достигнуть однородного распыления.

На установке «TORR500» толщина плёнки, во время напыления, контролируется с помощью одного кварцевого датчика толщины. Разрешение датчика по паспортным данным составляет величину ± 0,25 Å. Однако различия формирования пленки на холодном датчике и горячей подложке, а также место установки датчика, не могут дать точных данных толщины пленки на подложке, и для корректировки кварцевого датчика — необходима дополнительная поверка толщины пленки каким-либо другим методом.

2. Фотограмметрический метод контроля толщины пленки.

-25-

В данной работе поверхность пленок, и толщина пленок исследовалась с помощью электронного растрового микроскопа JSM-6460LV.

3. Метод измерения толщины пленки с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM).

В книгах [62-64] представлен метод атомно-силовой микроскопии.

В работах В. М. Грабова и др., [18; 21; 30; 65] описаны методики обработки ACM-изображений, такие как определение размеров блоков, а так же их кристаллографической ориентации.

Наличие границ блоков (кристаллитов, зёрен) в пленках висмута [74] позволяет применить избирательное химическое травление, скорость травления участков образца с дефектами включая границы блоков существенно выше, чем скорость травления кристалла. Для висмута, смесь азотной и уксусной кислот применяется в качестве избирательного травителя [18].

Используя метод АСМ, можно выявить временную зависимость глубины протравливания границы блока относительно поверхности плёнки. В работе [74] определили временные процессы травления и скорости травления основного кристалла и границ блока и рассчитали толщину плёнки. Скорость стравливания поверхности тонкой плёнки висмута составила 0,38 нм/с, а скорость травления границ блоков составляет 5,1 нм/с. В результате было определено что отношение скорости травления границ блоков к поверхности пленки различается примерно в 13 раз.

Предлагаемый метода является разрушающим методом измерения толщины пленки, но для контроля можно изготовить несколько контрольных образцов. Преимуществом этого способа является высокая точность определения высот рельефа пленки, и высокая точность определения толщины плёнок висмута.

Данная методика измерения толщины тонких пленок висмута представлена в работе [65], погрешность измерения толщины данным методом равна 7 %.

-26-

§2.4 Методы исследования электрического сопротивления тонких пленок полуметаллов.

поверхностного электросопротивления проводилось Измерение по стандартной четырех зондовой методике, с помощью прибора измерения удельного сопротивления ИУС-3. Основой четырехзондового метода является явление растекания тока в форме полусферы в точке острия контакта и образца пленки. Данным методом можно измерять сопротивление образцов различной формы и размеров, и при измерении не нужен омический контакт между зондами И образцом. Исследование зависимостей поверхностного электрического сопротивления от температуры, так же проводилось с помощью прибора ИУС-3. Температура пленки контролировалась нагревателем, а показания температуры снимались с термопары. Схема измерительной установки представлена на рисунке 2.





-27-

Зонды 1 - 4 являются эквидистантными, с расстоянием между ними s = 1мм. По зондам 1 и 4 протекает стабилизированный ток, а с зондов 2 и 3 замеряется разность потенциалов. Для всех исследуемых образцов выполнялось условие $s \gg d$, где d - толщина пленки. Для внешнего электрического поля E(r), где r - радиус растекания тока, применяя полуцилиндрическую симметрию можно вычислить разность потенциалов между зондами 2 и 3:

$$U_{23} = \int_{S}^{2S} E(r)dr ; \qquad U_{23} = \frac{\ln 2}{\pi d} \rho I_{14} ; \qquad (14)$$

где *ρ* – удельное электросопротивление тонкой пленки, *I*₁₄ – ток задаваемый генератором тока в диапазоне от 0,23 мкА до 23 мА, измерительного прибора ИУС-3, *d* – толщина пленки.

Применяя закон Ома в дифференциальной форме: $\vec{E} = \rho \vec{j}$, находим выражение для поверхностного сопротивления исследуемых тонких пленок:

$$R = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}}$$
(15)

Поверхностное сопротивление квадрата пленки:

$$R_{\bullet} \approx 4.53 \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}} \tag{16}$$

Удельное электросопротивление связанно с поверхностным выражением:

$$\rho_{y\partial} = R_{\bullet} \cdot d \tag{17}$$

§2.5 Особенности морфологии поверхности тонких плёнок висмута.

Поверхности плёнок висмута, на слюде, различной толщины, полученных в работах [59; 67; 74] методом ACM, представлены в виде восстановленных трёхмерных изображений на рисунках 4–6.

Поверхность плёнки висмута на слюде, при температуре подложки 80 °C (без последующего отжига), слева 500 нм и справа 100 нм, рисунок 4. Поверхность плёнки висмута на слюде, при температуре подложки 140 °C (с отжигом при 200 °C в течение часа), слева 300 нм и справа 100 нм, рисунок 5, на рисунке 6 слева пленка 55 нм и справа пленка 25 нм.

Повышая температуру подложки на уже сформировавшемся кристалле можно увеличить миграционную способность атомов в процессе роста пленки. Увеличивая температуру подложки, количество фигур роста «пирамидальной» формы так же увеличивается. При достижении температуры подложки в 140 °C практически все фигуры роста представляют собой треугольные пирамиды пример показан на рисунках 5 и 6.

Улучшить структуру плёнок висмута помогают процессы повторного испарения с поврежденных участков пленки [68]. Условия протекания процессов повторного испарения возможны когда скорость испарения с участков плёнки с поврежденной структурой больше средней скорости конденсации пленки на подложке и больше средней скорости испарения из тигля. Давление паров вещества зависят от скорости его испарения из тигля. Давление осаждаемого материала паров И насыщенных паров уже сконденсированного вещества должны быть примерно равны, чтобы процессы повторного испарения помогли улучшить структуру плёнки висмута [11]. Давление насыщенных паров висмута при температуре плавления 271,4 °C равно приблизительно 10⁻¹⁰ мм рт. ст. Из этого можно сделать вывод, что процесс роста тонких плёнок висмута при малых скоростях напыления протекает в условиях миграции адсорбированных атомов по поверхности плёнки.

-29-

В работе [69] представлены зависимости средней высоты фигур роста от толщины плёнки рисунок 12, и средней шероховатости поверхности плёнок от толщины плёнки рисунке 13. Средняя шероховатость поверхности составляет менее 2 % от их толщины для всех плёнок. Для плёнок толщинами меньше 40 нм наблюдается довольно резкое возрастание

На рисунке 14 показана зависимость отношения средней высоты фигуры роста от толщины плёнки висмута, начиная с 40 нм и дальнейшем уменьшении толщины происходит резкое возрастание процентного отношения которое достигает 15%. Указанное значение велико и свидетельствует об увеличении вклада поверхности в формирование общей кристаллической структуры плёнки.

Указанные выше обстоятельства позволяют провести корректную интерпретацию результатов исследования размерных эффектов в явлениях переноса электрического заряда в полученных плёнках с учётом особенностей кристаллической структуры плёнок.



Рисунок 3. Зависимости отношения средней высоты фигуры роста к толщине плёнки [69]



Рисунок 4. Поверхность плёнки висмута 500 нм и 100 нм T_п=80 °C (без отжига)



Рисунок 5. Поверхность плёнки висмута 300 нм и 100 нм T_n =140 °C (с отжигом при 200 °C в течение часа)



Рисунок 6. Поверхность плёнки висмута 55 нм и 25 нм T_n =140 °C (с отжигом при 200 °C в течение часа)



Рисунок 7. Зависимости средней высоты фигуры роста от толщины плёнки [69]



Рисунок 8. Зависимости средней шероховатости поверхности от толщины плёнки [69]

Выводы к главе 2

1. Образцы пленок висмута заданной толщины, едином В технологическом процессе, на стекле, были получены методом электроннолучевого распыления в вакууме на установке «TORR500». Предложены методы повышения пленок на исследуемом оборудовании и методы качества повышения точности измерения параметров пленок. Определен коэффициент пересчета кварцевого датчика. При напылении висмута, кварцевый датчик толщины занижает показания примерно в 2 раза, что можно компенсировать в настройках контроллера SQC-300.

2. Определен оптимальный технологический режим получения пленок висмута. Для тонких пленок менее 100 нм - подходит режим с нагревом подложки до 100 градусов и скоростью напыления до 5 А/с, для толстых пленок можно увеличить скорость напыления в 10 раз. Влияние отжига на физические свойства полученных пленок экспериментально не проверялось.

3. Исследования поверхности пленок висмута показали, что пленка состоит из кристаллов гексагональной формы с осью симметрии перпендикулярной поверхности подложки. Нижняя часть пленки такая же гладкая как подложка, а верхняя поверхность имеет выраженный рельеф, образованный растущими кристаллами в виде пирамид и шестиугольников.

4. Характер зависимостей средней шероховатости поверхности и средней высоты фигур роста от толщины плёнки висмута на слюдяной подложке установлен как близкий к линейному. Установлено возрастание отношения средней высоты фигуры роста к толщине плёнки для плёнок толщинами меньше 40 нм по сравнению с плёнками больших толщин.

-33-

ГЛАВА З

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

В главе приводятся результаты экспериментов и исследований электрического сопротивления полученных тонких плёнок висмута по методикам описанным во второй главе.

Зависимость удельного электрического сопротивления от толщины тонких пленок висмута — исследовалась при нормальных условиях.

Зависимость удельного электрического сопротивления тонких пленок висмута от температуры — рассматривалось в температурном интервале от 5 до 300 К.

Оценка размерного эффекта электросопротивления проведена для тонких пленок висмута толщиной от 10 до 250 нм.

§3.1 Исследование морфологии тонких плёнок висмута.

Для проверки однородности полученных пленок висмута - было проведено исследование влияния технологических режимов (таких как температура подложки, скорость напыления) на качество пленок.

На рисунке 9 и 10 приведен фрагмент поверхности (изображение с микроскопа JSM-6460LV) пленки висмута на стекле, толщиной 200 нм, полученной при температуре подложки 50°С, отжиг пленки не проводился. На рисунке 3 виден излом пленки, и гравиметрическим методом можно измерить толщину пленки. На рисунке 4 виден отслоившийся участок этой же пленки и форма поверхности пленки. Исследования пленок висмута показали что пленка гексагональной формы состоит И3 кристаллов С осью симметрии перпендикулярной поверхности подложки. Нижняя часть пленки такая же гладкая как подложка, а верхняя поверхность имеет выраженный рельеф, образованный растущими кристаллами в виде пирамид и шестиугольников.

-34-



Рисунок 9. Излом пленки висмута толщиной 200нм на стекле



Рисунок 10. Поверхность пленки висмута толщиной 200нм на стекле

§3.2 Аттестация плёнок висмута.

Аттестация пленок на однородность проводилась несколькими методами: четырехзондовый метод применялся для поверхностное тех пленок, сопротивление прибор ИУС-3, которых позволял измерить для коэффициента полупрозрачных пленок применялся измерения метод светопропускания на разных участках пленки на приборе КФК-3, некоторые пленки удалось проверить сразу двумя методами. Дополнительно поверхность некоторых пленок исследовалась с помощью электронного растрового микроскопа JSM-6460LV. Методом электронно-лучевого распыления были получены образцы с размером стеклянной подложки 27 х 27 мм, диаметр пленки висмута на стекле 14 мм.

1. Аттестация однородности пленок по светопропусканию.

Подтверждение однородности тонких полупрозрачных пленок висмута, проводилось измерением коэффициента светопропускания на разных участках пленки на приборе КФК-3, схематичное изображение схемы измерения показано на рисунке 12. Замеры проводились в 6 точках: первые два измерения проводились в центре пленки перпендикулярно друг другу, остальные 4 замера проводились примерно по середине между центром и краем пленки. Если результаты измерений в шести точках совпадали с точностью не более 2%, то такая пленка считалась однородной.

Большая погрешность измерения в точках удаленных от центра обусловлена не четкой границей измеряющего луча и его размерами, а так же малой площадью пленки. Для нивелирования этой погрешности был опробован метод, который увеличивает точность до 1%, суть его заключается в следующем: непосредственно перед пленкой ставится черный экран с прямоугольным отверстием меньшим чем размер измерительного луча, тем самым можно убрать ореол засветки и уменьшить площадь самого луча. Таким образом можно более точно разместить измерительный луч относительно пленки и провести измерения без засветки через открытые части подложки.

Все дальнейшие измерения коэффициента светопропускания проводились данным способом.

2. Аттестация однородности пленок по поверхностному сопротивлению.

Подтверждение однородности толстых не прозрачных пленок и некоторых полупрозрачных пленок, проводилось четырехзондовым методом измерения поверхностного сопротивления пленок висмута схематичное изображение схемы измерения показано на рисунке 13. Замеры проводились так же в 6 точках: первых два измерения проводились в центре пленки перпендикулярно друг другу, остальные 4 замера проводились примерно по середине между центром и краем пленки, во избежание влияния краевых эффектов на результат измерения. Если результаты измерений в шести точках совпадали с точностью 1%, то пленка считалась однородной.

3. Аттестация однородности пленок фотограмметрическим методом.

Подтверждение однородности некоторых пленок проводилось фотограмметрическим методом с помощью электронного растрового микроскопа JSM-6460LV. В основном изучалась поверхность пленки на отсутствие повреждений пленки, и дефектов в виде включений на поверхности пленки, например, показанные на рисунке 10 и 11. Отсутствие дефектов на поверхности косвенно свидетельствует об однородности пленки.



Рисунок 11. Дефекты и включения на поверхности пленки висмута —37—



Рисунок 12. Схематичное изображение схемы измерения коэффициента светопропускания пленки висмута, цифрами указаны места прохождения луча, черный прямоугольник — форма измерительного луча



Рисунок 13. Схематичное изображение схемы измерения поверхностного сопротивления пленки висмута, цифрами указаны места установки измерительных зондов

На установке TORR500 были получены серии образцов пленок висмута на стекле заданной толщины в едином технологическом процессе. На данный момент есть возможность получения до 8 рабочих образцов, из них обычно два используются в качестве контрольных.

Параметры поверхностного сопротивления квадрата пленок висмута R были измерены прибором ИУС-3. Данные измерения R занесены в таблицу 1. Данные о толщине пленки скорректированы с учетом коэффициента пересчета датчика толщины.

График зависимости удельного сопротивления пленок висмута на стеклянной подложке (температурой 300К) от толщины пленки представлен на рисунке 14, а от величины обратной толщине пленки на рисунке 15.

Таблица 1.

d	R□	1/d	$ ho_{\pi}$	$ ho_{\pi}/ ho$	ln(d)	1/pd
HM	Ом/□	HM^{-1}	Ом нм			
10	687	0,100	6870	6,30	2,30	1,4556E-05
15	377	0,067	5655	5,19	2,71	1,1789E-05
25	155	0,040	3875	3,56	3,22	1,0323E-05
50	65	0,020	3250	2,98	3,91	6,1538E-06
85	29	0,012	2465	2,26	4,44	4,7727E-06
100	22	0,010	2200	2,02	4,61	4,5455E-06
200	11	0,005	2200	2,02	5,30	2,2727E-06
250	7	0,004	1750	1,61	5,52	2,2857E-06

Данные измерения поверхностного сопротивления квадрата пленок висмута

R□ — поверхностное сопротивление квадрата пленки; d — толщина пленки; ρ = 1090 Ом нм — удельное электрическое сопротивление объемного образца висмута; ρ_п — удельное электрическое сопротивление пленки висмута находится по формуле (12).



Рисунок 14. Зависимость удельного сопротивления пленки висмута на







Зависимость удельного сопротивления пленки висмута на стеклянной подложке от величины обратной толщине пленки хорошо аппроксимируется прямой линией, это значит изменение удельного сопротивления плёнок с изменением толщины обусловлено, в основном, классическим размерным эффектом.

Отметим, однако, что на удельное сопротивление плёнки может оказывать влияние не только рассеяние на поверхности [24], но и рассеяние на внутренних дефектах структуры, например, на границах блоков [27]. §3.4 Зависимость поверхностного сопротивления плёнок висмута от температуры.

В работах [67; 70; 71; 74] приводятся графики зависимостей удельного электрического сопротивления плёнок висмута на слюде в диапазоне толщин 15 — 150 нм от температуры, на рисунке 16 и 17.

Анализ представленных данных показывает, что плёнки толщинами 40– 150 нм характеризуются монотонным возрастанием удельного сопротивления при понижении температуры и стремлением к насыщению в области температур ниже 15 К. Уменьшение толщины плёнки менее 40 нм сопровождается появлением области с металлическим температурным ходом удельного сопротивления. Образовавшийся максимум на зависимости сдвигается в область более высоких температур с уменьшением толщины плёнки рисунок 16.

На зависимости удельного электрического сопротивления плёнки висмута толщиной 150 нм от температуры, наблюдается минимум при температуре порядка 250 К, см. рисунок 17, отмечаемый так же в работах [7; 50; 56] и других. Отметим, что по данным работы [72] для плёнки толщиной 29 нм температура минимума лежит в области ≈ 400 К). То есть минимум на температурной зависимости удельного сопротивления по мере уменьшения толщины плёнки смещается в область высоких температур. Данный результат согласуется с результатами работы [73], в которой показано, что для плёнок висмута, обладающих одинаковыми структурными свойствами, положение указанного минимума определяется исключительно толщиной плёнки. Из рисунка 16 также видно, что удельное сопротивление (при фиксированной температуре) от толщины плёнки зависит в общем случае немонотонно.

-42-



Рисунок 16. Зависимость удельного электрического сопротивления плёнок висмута толщиной 15—70 нм от температуры 5—305 К [74]



Рисунок 17. Зависимость удельного электрического сопротивления плёнки висмута толщиной 150 нм от температуры 70—305 К [74]

ГЛАВА 4 ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ВИСМУТА

§4.1 Численная оценка коэффициента зеркальности в тонких плёнках висмута.

Авторы работ [11; 14; 17; 104; 105; 110], использовали для расчётов модель Фукса-Зондхаймера, формула (5), дающую наиболее точные результаты для коэффициента зеркальности. Оценка коэффициента зеркальности р приведена таблице 2, для плёнок висмута при 77 К. В расчетах учитывается средняя длина свободного пробега в массивном монокристалле принятая равной 10 мкм при 77 К по данным работ [6; 13].

Из таблицы видно, что коэффициент зеркальности уменьшается по мере уменьшения толщины плёнки. При этом для тонких плёнок с толщиной 70–100 нм он примерно равен 0,53, а для пленок толщиной 55 нм — 0,35.

Таким образом, при уменьшении толщины плёнки от 100 до 55 нм изменение удельного сопротивления плёнок с изменением толщины обусловлено, в основном, классическим размерным эффектом. При этом по мере уменьшения толщины наблюдается изменение соотношения между зеркальным и диффузным механизмами рассеяния носителей электрического заряда поверхностью в сторону преобладания диффузного рассеяния.

Таблица 2.

<i>t</i> , HM	<i>σ</i> (77 К), 10 ⁵ См/м	р
55	1,30	0,35
60	1,81	0,46
70	2,37	0,52
80	2,96	0,55
100	3,40	0,54

Оценка коэффициента зеркальности р тонких плёнок висмута при 77 К.

Проводимость массивного монокристалла висмута принята равной 2,94·10⁶ См/м. Средняя длина свободного пробега электронов в монокристалле висмута при 77 К принята равной 10 мкм.

§4.2 Численная оценка длины свободного пробега в тонких плёнках висмута

Проведем оценку размерного эффекта электросопротивления тонких пленок висмута По теории Фукса-Зондхеймера.

Построим по данным таблицы 1 зависимость $1/\rho d$ от $ln \lambda$, проведем аппроксимирующую прямую через точки, на рисунке 18. Прямая имеет вид :

$$y = -3.8 \cdot 10^{-06} x + 22.4 \cdot 10^{-06}$$

Тогда если $y = 0, x = 22.4 \cdot 10^{-06} / 3.8 \cdot 10^{-06} = 5.9.$
т. е. $ln \lambda = 5.9, \lambda = e^{5.9} = 360$ нм.

Итак оценочная длина свободного пробега в тонких плёнках висмута толщиной от 10 до 250 нм: $\lambda = 360$ нм, это больше толщины полученных пленок, увеличение удельного сопротивления свидетельствует о влиянии классических размерных эффектов на свойства пленки.



Рисунок 18. Зависимость $l/\rho d$ от $ln \lambda$, по экспериментальным данным

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электронно-лучевого распыления кристаллов висмута в безмаслянном вакууме, на стекле, получена серия однородных образцов тонких пленок висмута толщиной от 10 до 250 нм.

Определен оптимальный технологический режим получения пленок висмута. Произведена аттестация образцов на однородность пленки, различными методами и выбран оптимальный технологический процесс получения пленок.

Исследования поверхности пленок висмута показали, что пленка состоит из кристаллов гексагональной формы с осью симметрии перпендикулярной поверхности подложки. Нижняя часть пленки такая же гладкая как подложка, а верхняя поверхность имеет выраженный рельеф, образованный растущими кристаллами в виде пирамид и шестиугольников.

Характер зависимостей средней шероховатости поверхности и средней высоты фигур роста от толщины плёнки висмута на слюдяной подложке установлен как близкий к линейному. Установлено возрастание отношения средней высоты фигуры роста к толщине плёнки для плёнок толщинами меньше 40 нм по сравнению с плёнками больших толщин.

Произведена оценка длинны свободного пробега электронов в пленке висмута λп=360 нм, что на много меньше чем у объемного кристалла. Это можно объяснить проявлением классического размерного эффекта, пленка представляет собой поликристалл с множеством межкристальных границ, на которых также происходит рассеяние носителей заряда схожее с рассеянием на поверхности.

В ходе работы были разработаны способы повышения качества пленок, но для их проверки и оптимизации требуется модернизация установки тор500.

Изучение процесса роста плёнок, проводимого непосредственно во время напыления.

-47-

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

[1] Троицкий, А.А. Структура и свойства углеродных пленок, получен-ных электронно-лучевым распылением в вакууме / А.А. Троицкий, В.М Бе-резин, В.С. Лукашев // Вестник Южно-Уральского университета. Серия: «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 34. – С. 130–137.

[2] Троицкий, А.А. Электрические и оптические свойства углеродных пле-нок, осажденных электронно-лучевым методом / А.А. Троицкий, В.М. Бе-резин, В.С. Лукашев // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 10. – С. 15–19.

[3] Иванов Г. А. Физические свойства полуметаллов типа висмута / Г. А. Иванов, В. М. Грабов // Физика и техника полупроводников. — 1995. — Т. 29, № 5. — С. 1040.

[4] Эдельман В. С. Свойства электронов в висмуте / В. С. Эдельман // Успехи физических наук. — 1997. — Т. 123, №. 2.— С. 257–287.

[5] Hofmann P. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties / P.
Hofmann // Prog. Surf. Sci. —2006.— Vol. 81, № 5. — P. 191–245.

[6] Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Ю. Ф. Комник // Москва: Атомиздат, 1979. — 262 с.

[7] Грабов В. М. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких пленках висмута и сплавах висмут-сурьма : Монография / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов // Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. — 124 с.

[8] Молин В. Н. Квантовый размерный переход полуметалл-полупроводник в сверхтонких пленках висмута / В. Н. Молин, В. И. Петросян, П. А. Скрипкина, Б. А. Тавгер, Э. И. Догнман, М. Д. Блох // Письма в ЖЭТФ. — 1971. — Т. 14.— С. 323–326.

[9] Rogacheva E. I. Semimetal–semiconductor transition in thin Bi films / E. I.
Rogacheva, S. G. Lyubchenko, M. S. Dresselhaus // Thin Solid Films . — 2008. —
Vol. 516, no. 10. — P. 3411–3415.

-48-

[10] Hoffman C. A. Semimetal-to-Semiconductor Transition in Bismuth Thin-Films
/ C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. Divenere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, G. K. Wong // Phys. Rev. B . — 1993. — Vol. 48, no. 15. — P. 11431–11434.

[11] Михайличенко Т. В. Условия получения и электрические свойства пленок висмута : дисс. канд. физ.-мат. наук. / Т. В. Михайличенко; науч. рук. Иванов Г. А., ЛГПИ им. А. И. Герцена // Ленинград, 1973. — 293 с.

[12] Asahi H. Quantum size effect in thin bismuth films / H. Asahi, T. Humoto, A. Kawazu // Phys. Rev. B. — 1974. — Vol. 9, no. 8. — P. 3347–3356.

[13] Грабов В. М. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе: Учебное пособие / В. М. Грабов, В. А. Комаров, И. И. Худякова, Т. А. Яковлева // Санкт-Петербург: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2001. — 293 с.

[14] Chang J. Microstructure and magnetoresistance of sputtered bismuth thin films upon annealing / J. Chang, H. Kim, J. Han, M. H. Jeon, W. Y. Lee // J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 98, no. 2. — P. 23906–1–23906–7.

[15] Минайчев В. Е. Нанесение пленок в вакууме / В. Е. Минайчев // Москва: Высшая школа, 1989. — 110 с.

[16] Огрин Ю. Ф. О наблюдении квантовых размерных эффектов в тонких пленках висмута / Ю. Ф. Огрин, В. Н. Луцкий, М. И. Елинсон // Письма в ЖЭТФ. — 1966. — Т. 3, №. 3— С. 114–118.

[17] Boffoué M. O. Structure and transport properties of polycrystalline Bi films / M.
O. Boffoué, B. Lenoir, A. Jacquot, H. Scherrer, A. Dauscher, M. Stölzer, // J. Phys.
Chem. Solids . — 2000. — Vol. 61, no. 12. — P. 1979–1983.

[18] Грабов В. М. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута / В. М. Грабов,
Е. В. Демидов, В. А. Комаров // ФТТ . — 2008. — Т. 50, №. 7. — С. 1312–1316.

[19] Грабов В. М. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов, Д. Ю. Матвеев, С. В. Слепнев, Е. В. Усынин, Е. Е. Христич, Е. В. Константинов // Известия Российского государственного

педагогического университета им. А. И. Герцена . — 2009. — Вып. 95. — С. 105–120.

[20] Грабов В. М. Атомно-силовая микроскопия декорированных оксидированием дефектов пленок висмута / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов // ФТТ . — 2009. — Т. 51, №. 4. — С. 800–02.

[21] Грабов В. М. Оптимизация режимов термического осаждения в вакууме пленок висмута при контроле их дефектности методом атомно-силовой микроскопии / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // ФТТ. —2010. —Т 52, №. 6. —С. 1219–222.

[22] Ramadan A. A. Size-dependent structural characteristics of thin bismuth films
/ A. A. Ramadan, A. M. El-Shabiny, N. Z. El-Sayed // Thin Solid Films . —1992. —
Vol. 209, no. 1. —P. 32–7.

[23] MacDonald D. K. C. Influence of a Magnetic Field on the Size-Variation of
Electrical Conductivity / D. K. C. MacDonald // Nature . — 1949. — Vol. 163. — P.
637–637.

[24] Sondheimer E. H. The mean free path of electrons in metals / E. H. Sondheimer// Adv. Phys. . — 1952. — Vol. 1, no. 1. — P. 1–42.

[25] Thomson J. J., On the theory of electric conduction through thin metallic films

/ J. J. Thomson // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. . — 1901. — Vol. 11. — P. 120–123.

[26] Займан Д. М. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых

телах / Д. М. Займан // Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. — 488 с.

[27] Mayadas A. F. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces / A. F. Mayadas, M. Shatzkes // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1, no. 4 — P. 1382–1389.

[28] Sambles J. R. The resistivity of thin metal films-Some critical remarks / J. R. Sambles // Thin Solid Films . — 1938. — Vol. 106, no. 4. — P. 321–331.

[29] Steinhögl W. Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range / W. Steinhögl, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt // Phys. Rev. B . — 2002. — Vol. 66, no. 7. — P. 1–4.

[30] Golin S. Band structure of bismuth: Pseudopotential approach / S. Golin // Phys.
Rev. — 1968. — Vol. 166, no. 3. — P. 643–651.

[31] Gonze X. First-principles study of As, Sb, and Bi electronic properties / X.
Gonze, J. P. Michenaud, J. P. Vigneron // Phys. Rev. B .— 1990. — Vol. 41, no. 17.
— P. 11827–11836.

[32] Xu J. H. Tight-binding theory of the electronic structures for rhombohedral semimetals/ J. H. Xu, E. G. Wang, C. S. Ting, W. P. Su // Phys. Rev. B . — 1993. — Vol. 48, no. 23. — P. 17271–17279.

[33] Koitzsch C. Growth of thin Bi films on W (110) / C. Koitzsch, M. Bovet, F. Clerc, D. Naumovic, L. Schlapbach, P. Aebi // Surf. Sci. - 2003. - Vol. 527, no. 1–3. - P. 51–56.

[34] Marom H. The contribution of grain boundary scattering versus surface scattering to the resistivity of thin polycrystalline films / H. Marom, M Ritterband, M. Eizenberg // Thin Solid Films . — 2006. — Vol. 510, no. 1–2. — pp. 62–67.

[35] Gerber R. Étude de la conductivité des couches minces de bismuth / R. Gerber,
J.-L. Mayeur // Comptes rendus Hebd. des séances l'Académie des Sci. Série B, Sci.
Phys. — 1969. — Vol. 268. — P. 881–884.

[36] Брант Н. Б. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа / Н. Б. Брант, Р. Мюллер, Я. Г. Пономарев // ЖЭТФ. — 1976. — Т. 71, №. 6(12). —С. 2268–2277.

[37] Пономарев Я. Г. Энергетический спектр носителей заряда в узкощелевых полупроводниках и полуметаллах : дисс. ... докт. физ.-мат. наук. / Пономарев Я. Г. // Московский Ордена Ленина, Ордена Октябрьской Революции и Ордено Трудового Красного Знамени государственный университет им. М. В. Ломоносова. — Москва, 1983. — 605 с.

[38] Matula R. A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver / R. A. Matula // J. Phys. Chem. Ref. Data . — 1979. — Vol. 8, no. 4. — P. 1147–1298.

[39] Angadi M. A. Some transport properties of transition metal films / M. A. Angadi // Journal of Materials Science . — 1985. — Vol. 20, no. 3. — P. 761–796.

[40] Pariset C. L'adsorption du bismuth sur des films minces d'or etudiée par variation de résistance electrique / C. Pariset, J. P. Chauvineau // Surf. Sci. — 1976.
— Vol. 57, no. 1. — P. 363–374.

[41] Oksanen M. Annealing study of bismuth thin films : Master Thesis / M. Oksanen // University of Jyvaaskylaa, 2010. —38 p.

[42] Kumari L. Effects of deposition temperature and thickness on the structural properties of thermal evaporated bismuth thin films / L. Kumari, S.- J. Lin, J.-H. Lin, Y.-R. Ma, P.-C. Lee, Y. Liou // Appl. Surf. Sci. . — 2007. —Vol. 253, no. 14. —P. 5931–938.

[43] Комаров В. А. Исследование кинетических свойств пленок висмута на различных подложках : дисс. ... канд. физ.-мат. наук. / В. А. Комаров; науч.рук. Г. А. Иванов ЛГПИ им. А. И. Герцена. — Ленинград, 1989. — 117 с.

[44] Грабов В. М. Использование метода зонной перекристаллизации под покрытием для получения монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, Е. В. Демидов, А. Н. Крушельницкий // Письма в ЖТФ. — Т. 41, вып. 1. — С. 20–27.

[45] Каблукова Н. С. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в мо нокристаллических пленках системы висмут-сурьма : дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Н. С. Каблукова; науч. рук. В. М. Грабов; РГПУ им. А. И. Герцена. — Санкт-Петербург, 2015. — 147 с.

[46] Грабов В. М. Методика получения и структура монокристаллических пленок твердого раствора висмут-сурьма / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Н. С. Каблукова, А. Н. Крушельницкий, Д. Маркушевс // Термоэлектрики и их применения. Доклады Межгосударственной конференции 2014 (ноябрь 2014). — 2015. — С. 138–143.

[47] Грабов В. М. Размерный эффект в гальваномагнитных явлениях в пленках висмута, легированного теллуром / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, А. А. Николаева, Д. Маркушевс, Е. В. Константинов, Е. Е. Константинова // ФТП. — 2014. — Т. 48, № 5. — С. 648–653.

[48] Pariset C. Effet dimensionnel classique dans des couches minces de bismuth et d'antimoine / C. Pariset // Thin Solid Films . — 1982. — Vol. 91, no. 4. — P. 301–320.

[49] Konczak S. Some electrical properties and structural investigations of thin bismuth films evaporated in a high vacuum / S. Konczak, S. Kochowski, Z. Ziołowski // Thin Solid Films . — 1973. — Vol. 17, no. 2. — P. 199–205.

[50] Комаров В. А. Кинетические явления и структура пленок висмута / В. А. Комаров, М. М. Климантов, М. М. Логунцова, С. Н. Пылина, Е. В. Демидов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. — 2006. — Т. 6, вып. 15. — С. 131–143.

[51] Грабов В. М. Явления переноса в монокристаллических пленках висмута /
В. М. Грабов, В. А. Комаров, Е. В. Демидов, М. М. Климантов // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена . — 2010. — Т. 122. — С. 22–31.

[52] Грабов В. М. Ограничение подвижности заряда в пленках висмута, обусловленное их блочной структурой / В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2011. — №. 2. — С. 81–85.

[53] Бурчакова В. И. Исследование структуры и физические свойства тонких пленок висмута в зависимости от условий конденсации : дисс. канд. физ.-мат. наук / В. И. Бурчакова. — Кишинёв, 1973. — 130 с.

[54] Комник Ю. Ф. Наблюдение квантового и классического размерных эффектов в поликристаллических тонких пленках висмута / Ю. Ф. Комник, Е. И. Бухштаб // ЖЭТФ. — 1698. — Т. 54, №. 1. — С. 63–68.

[55] Komnik Y. F. Kinetic properties of electrons in bismuth thin films / Y. F. Komnik, V. V. Andrievsky // Thin Solid Films . — 1977. — Vol. 42, no 1. — P. 1–6.

[56] Комник Ю. Ф. Кинетические свойства тонких плёнок висмута / Ю. Ф. Комник, В. В. Андриевский // Физика низких температур . — 1975. — Т. 1. — С. 104–109.

[57] Комник Ю. Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в плёнках висмута алой толщины / Ю. Ф. Комник, И. Б. Беркутов, В. В. Андриевский // Физика низких температур. — 2005. — Т. 21, №. 3/4. — С. 429–435.

[58] Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок // Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. — Москва: Наука, 1972. — 320 с.

[59] Крушельницкий А. Н. Особенности структуры и гальваномагнитных свойств пленок висмута, полученных в сверхвысоком вакууме / А. Н. Крушельницкий // ФизикА.СПб–2013 : материалы международной молодёжной конференции. — СПб., 2013. — С. 82–85.

[60] Старицын М. В. Кристаллографическое картирование тонких пленок висмута на различных подложках методом дифракции отраженных электронов в РЭМ / М. В. Старицын, А. Н. Крушельницкий, Е. К. Иванова, В. П. Пронин, Е. В. Демидов // Пленки и покрытия–2015 : труды 12-й международной конференции 19 мая – 20 мая 2015. — СПб., 2015. — С. 135–138.

[61] Лобанов М. Л. Методы исследования текстур в материалах : учебнометодическое пособие / М. Л. Лобанов, А. С. Юровских, Н. И. Кардонина, Г. М. Русаков. — Екатеринбург: ИздательствоУральскогоуниверситета, 2014.—115 с.

[62] Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов вузов / В. Л. Миронов. — Н. Новгород: Техносфера, 2009. — 143 с.

[63] Мошников В. А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: учебное пособие / В. А. Мошников. — Изд-во СПбГЭТУ, 2009. — 78 с.

[64] Дедкова Е. Г. Приборы и методы зондовой микроскопии / Е. Г. Дедкова, А.
А. Чуприк, И. И. Бобринецкий, В. К. Неволин. — Москва, 2011. — 159 с.

[65] Крушельницкий А. Н. Измерение толщины блочных пленок висмута методом атомно-силовой микроскопии с применением избирательного химического травления / Е. В. Демидов, В. А. Комаров, А. Н. Крушельницкий, А. В. Суслов // ФТП. — 2017. — Т. 51, вып. 7. — С. 877–879.

[66] Купреенко С. Ю. Определение толщин ультратонких поверхностных плёнок в наноструктурах по энергетическим спектрам отражённых электронов / С. Ю. Купреенко, Н. А. Орликовский, Э. И. Рау, А. М. Тагачен-

ков, А. А. Татаринцев // Журнал технической физики . — 2015. — Т. 85, вып. 10. — С. 101–104.

[67] Крушельницкий А. Н. Структура поверхности и удельное электрическое сопротивление тонких блочных плёнок висмута на различных подложках (температурный интервал 5–100 К) / А. Н. Крушельницкий // Международная зимняя школа по физике полупроводников 2015 : Научные сообщения молодых ученых (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН). — 2015. — С. 44–45.

[68] Палатник Л. С. О наращивании монокристальных слоев на висмуте методом вакуумной конденсации / Л. С. Палатник, В. М. Косевич, В. М. Москалев // Физика металлов и металловедение . — 1963. — Т. 16, №. 3. — С. 403–408.

[69] Крушельницкий А. Н. Зависимость морфологии поверхности ультратонких пленок висмута на слюдяной подложке от толщины пленки / А. Н. Крушельницкий, Е. В. Демидов, Е К. Иванова, Н. С. Каблукова, В. А. Комаров // ФТП. — 2017. — Т. 51, Вып. 7. — С. 914–916.

[70] Крушельницкий А. Н. Особенности структуры и гальваномагнитных свойств ультратонких плёнок висмута в температурном диапазоне 77- 320 К / А. Н. Крушельницкий, В. М. Грабов, Е. В. Демидов, Н. С. Каблукова, В. А. Комаров // Тезисы докладов международной молодёжной конференции ФизикА.СПб 1-3 ноября 2016 года. — 2016. — С. 110–111.

[71] Krushelnitckii A. N. The Galvanomagnetic Properties of Bismuth Films with

Thicknesses of 15–150 nm on Mica Substrates / V. M. Grabov, V. A. Komarov, E. V. Demidov, A. N. Krushelnitckii, N. S. Kablukova // Университетский научный журнал. — 2017. — №. 27. — Р. 56–68.

[72] Abou El Ela A. H. Electrical conduction of thin bismuth films / A. H. Abou El Ela, S. Mahmoud, M. A. Mahmoud // Acta Phys. Acad. Sci. Hungaricae . — 1982. — Vol. 52, no. 2. — P. 143–151.

[73] Иванов Г. А. Влияние дефектов структуры на гальваномагнитные явления в плёнках висмута / Г. А. Иванов, В. М. Грабов, Т. В. Михайличенко // ФТТ. — 1973. — Т. 15, №. 2. — С. 573–575.

[74] Крушельницкий А.Н. Влияние размерных эффектов на гальваномагнитные явления в тонких плёнках висмута : дисс. канд. физ.-мат. наук. / 01.04.07 "физика конденсированного состояния" / А.Н. Крушельницкий; науч. рук. Грабов В. М. // Санкт-Петербург, 2017. — 152 с.

75. К.С. Напольский, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. Кластеры и наноструктуры. // МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2007.