

УДК 621.357.7+537.311.31

А.С. Федотов, магистрант; И.А. Свито,  
С.С. Перевозников, асп. (БГУ, г. Минск);  
С.К. Позняк, канд. хим. наук; Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;  
Т.В. Гаевская, доц., канд. хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

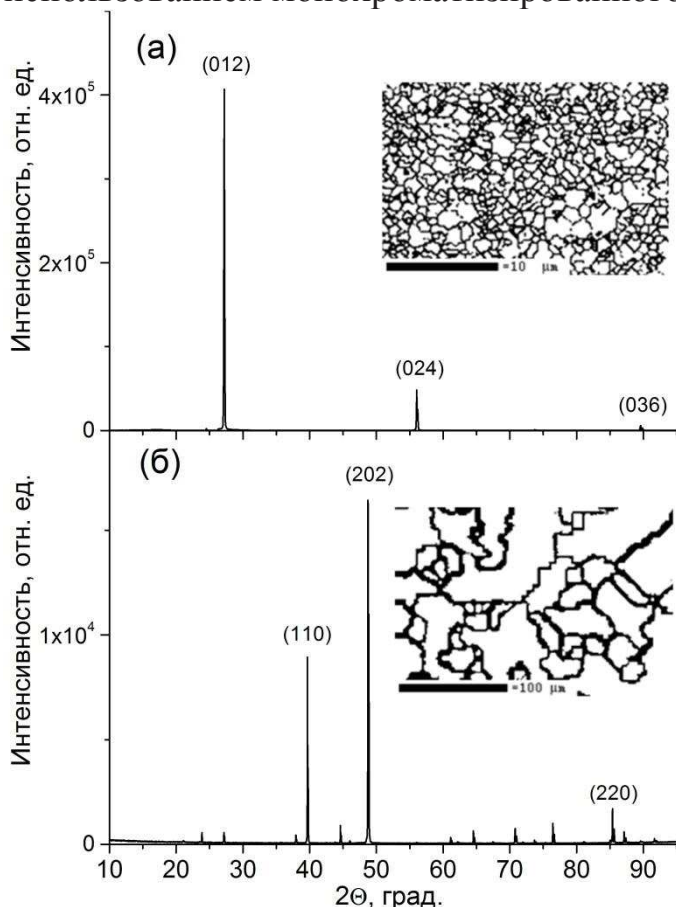
## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СЛОЕВ ВИСМУТА**

Висмут относится к классу полуметаллов с необычными тепловыми, электрическими и магнитными свойствами, благодаря которым он находит применения в различных областях науки и техники, в частности, в микроэлектронике и приборостроении для создания датчиков магнитного поля [1]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию монокристаллов висмута [2, 3], влияние микроструктуры на электрофизические свойства пленок висмута остается все еще малоизученным. Однако практическое использование монокристаллов висмута ограничено, в связи с их высокой стоимостью. Поликристаллические пленки существенно дешевле, сохраняя при этом многие из необычных свойств монокристаллов.

В связи с этим, целью данной работы было выяснение взаимосвязи электрофизических свойств поликристаллических пленок Вi, полученных методом электрохимического осаждения, с их микроструктурой, которую можно менять при термообработке образцов.

Электроосаждение висмута проводили из оптимизированного скоростного электролита, содержащего, моль/л:  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 - 0,174$  и  $\text{HClO}_4 - 3$ . Для приготовления электролита гидроксид висмута (ч.д.а.) растворяли в горячей концентрированной хлорной кислоте при интенсивном перемешивании, а затем полученный прозрачный раствор разбавляли дистиллированной водой до требуемой концентрации. Пленки висмута толщиной приблизительно 70 мкм электрохимически осаждали на прямоугольные пластины из гибкого одностороннего фольгированного текстолита в гальваностатическом режиме при плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$  с использованием потенциостата-гальваностата ПИ-50-Pro. Электроосаждение проводили при комнатной температуре и интенсивном перемешивании электролита магнитной мешалкой. В качестве анода использовали стержни из висмута (чистота 99,9%). Электроосажденные Вi-покрытия промывали дистиллированной водой и затем отделяли от подложки посредством ее изгибания под

струей воды. Для увеличения размеров микрокристаллитов проводили термообработку полученных пленок висмута при температуре  $540 \pm 0,5$  К в течение 5-6 часов в запаянных ампулах в среде инертного газа (He). Исследование морфологии и зеренной структуры образцов проводили на электронном микроскопе LEO 1455VP с приставкой для измерения дифракции отраженных электронов. Рентгенофазовый анализ пленок выполняли на дифрактометре PanAnalytical Empyrean с использованием монохроматизированного  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

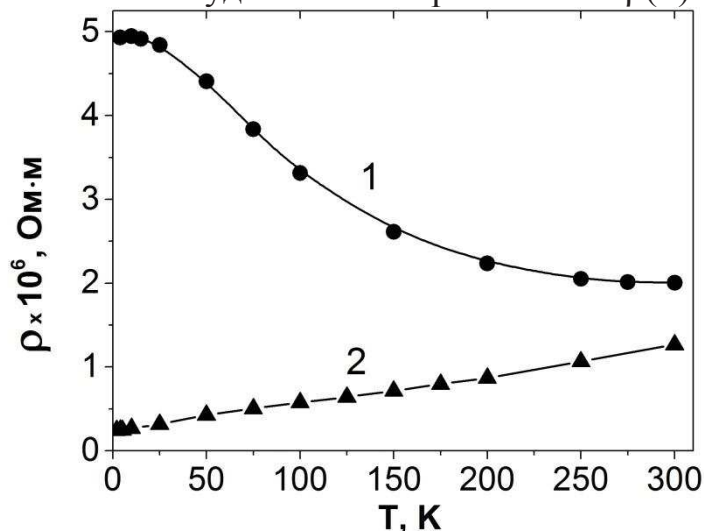


**Рисунок 1 –  
Рентгенограммы пленок  
висмута,  
электроосажденных из  
перхлоратного  
электролита, до (а) и после  
их отжига (б) при  
температуре 540 К в  
течение 5-6 ч. На вставках  
представлены зеренные  
структуры образцов,  
полученные методом  
дифракции отраженных  
электронов**

Электросопротивление  $\rho$ , постоянную Холла  $R_H$  и коэффициент Зеебека  $\alpha$  измеряли в интервале температур 2 – 300 К и в магнитных полях до 8 Тл с помощью бескриогенной системы High Field Measurement System компании Cryogenic Ltd. Источник постоянного тока Sub-Femtoamp Remote SourceMeter Keithley 6430 служил для прецизионного задания тока через образец, что обеспечивало измерение сопротивления образцов в диапазоне 100 мкОм – 20 ГОм с точностью 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, имеющими воспроизводимость не хуже 0,001 К и калиброванными с точностью 0,0005 К, что позволяло измерять и стабилизировать ее с точностью 0,005 К с помощью контроллера-измерителя LakeShore 331.

Висмутовые покрытия, полученные из кислого перхлоратного электролита, имеют поликристаллическую структуру (ромбоэдрическая кристаллическая решетка) с ярко выраженной текстурой роста  $\langle 012 \rangle$  (рис. 1а). Изучение зеренной структуры на полированных срезах покрытий с использованием сканирующей электронной микроскопии показало, что при электроосаждении формируются сравнительно мелкокристаллические слои Вi со средним размером кристаллитов 0,5-1,5 мкм (рис. 1а, вставка). Отжиг образцов при температуре 540 К, близкой к температуре плавления висмута, приводит к росту размера кристаллитов более, чем на порядок (до 10-50 мкм). Характерно, что при отжиге изменяется также и текстура покрытия (рис. 1б).

Как видно из рисунка 2, свежееосажденные и термообработанные пленки Вi демонстрируют принципиально разные температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$ .

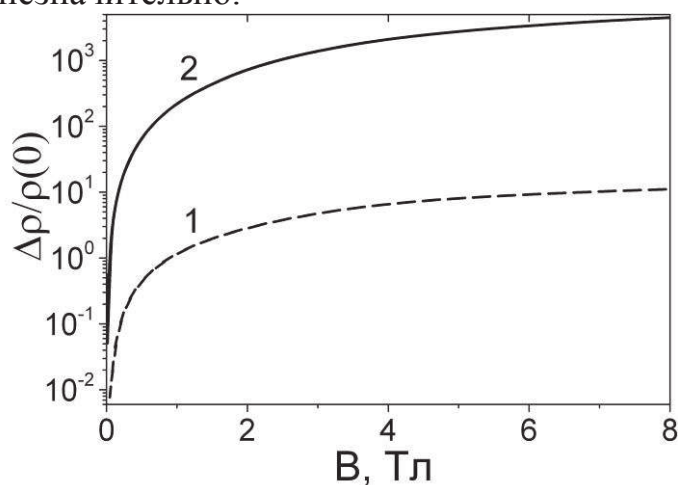


**Рисунок 2 – Температурные зависимости удельного сопротивления электроосажденных пленок висмута в отсутствии магнитного поля:**  
 – не прогретые пленки (1),  
 – пленки после отжига (2)

Типичные  $\rho(T)$ -кривые для свежееосажденных пленок напоминают кривые для классических полупроводников с  $d\rho/dT < 0$ , в то время как после отжига сопротивление пленок увеличивается с ростом температуры, что характерно для металлов.

Для более детального изучения электронно-транспортных свойств пленок висмута было также измерено их магнетосопротивление (МС) в широком диапазоне температур и магнитных полей. Установлено, что при температуре  $T = 4$  К относительное МС ( $\Delta\rho/\rho_0 = (\rho(B) - \rho(0))/\rho(0)$ ) в магнитном поле  $B = 8$  Тл достигает величины 4500 для термообработанных пленок, в то время как для свежееосажденных образцов  $\Delta\rho/\rho_0$  не превышает 12 (рис. 3).

Из экспериментально полученных температурных и магнитополевых зависимостей удельного электросопротивления, коэффициента Зеебека и постоянной Холла на основе выполненных расчетов температурных зависимостей концентрации и подвижностей электронов и дырок установлено, что в непрогретых электроосажденных пленках Вi подвижности носителей заряда возрастают всего в 2 – 3 раза при повышении температуры от 25 до 300 К, тогда как в термообработанных образцах подвижности увеличиваются на порядок в том же диапазоне температур. При этом концентрации носителей в пленках обоих типов различаются незначительно.



**Рисунок 3 – Полевые зависимости относительного магнетосопротивления при 4 К для непрогретых плёнок Вi (1), плёнок Вi после отжига при 540 К (2)**

Наблюдаемые различия электронно-транспортных свойств для двух изученных типов пленок висмута можно объяснить существенным влиянием границ зерен на рассеяние носителей заряда. В мелкозернистых непрогретых образцах рассеяние на границах играет значительную роль, что приводит к слабой температурной зависимости подвижности и уменьшению сопротивления с ростом температуры вследствие увеличения концентрации носителей заряда. В крупнозернистых образцах, полученных в результате отжига, возрастает вклад зависящего от температуры рассеяния на фононах, в результате чего происходит уменьшение подвижности и монотонный рост сопротивления с увеличением температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Prinz G. A. Magnetoelectronics / G. A. Prinz // Science. – 1998. – V. 282. – P. 1660-1663.
- 2 Фальковский Л. А. Физические свойства висмута / Л. А. Фальковский // УФН. – 1968. – Т. 94. – С. 3-28.
- 3 Абрикосов А. А. Некоторые вопросы теории полуметаллов / А. А. Абрикосов // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 65. – С. 2063-2078.