

# Электрические свойства кластеров теллура в подрешетке пустот кристаллов опала. Роль интерфейса Te–SiO<sub>2</sub>

© В.А. Березовец<sup>\*,\*\*</sup>, В.Н. Богомолов<sup>\*</sup>, И.И. Фарбштейн<sup>\*</sup>, В.И. Нижанковский<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*\*</sup> Международная магнитная лаборатория, 53-421 Вроцлав, Польша

E-mail: losif.Farbshtein@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 31 октября 2001 г.)

Исследована температурная зависимость сопротивления и эффекта Холла у нанокластерных кристаллов теллура, полученных путем заполнения пустот диэлектрической матрицы (опал) расплавом чистого и легированного Те. Обнаружено аномальное возрастание холловской концентрации дырок  $p_{\text{eff}}$  (более чем на два порядка) при охлаждении образца, изготовленного из чистого Те, до гелиевых температур. При  $T = 1.45$  К у этого образца  $p_{\text{eff}} \cong 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В то же время оказалось, что у этого образца при  $T \cong 200$  К происходит смена знака эффекта Холла с положительного при  $T < 200$  К на отрицательный при высоких температурах. Это свидетельствует о малой концентрации примеси ( $N_A$  по крайней мере  $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). В случае нанокластерного кристалла из легированного Те этой аномалии не наблюдается —  $p_{\text{eff}} \cong 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  во всей области температур, как и в исходном Те. Обнаруженные особенности связываются с появлением при низких температурах двумерного проводящего аккумулирующего слоя в области интерфейса Те — аморфный SiO<sub>2</sub> (материал опала), определяющего низкотемпературные свойства нанокластерного кристалла, изготовленного из чистого Те. Фактически получена модель трехмерной структуры, образованной из двумерной пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16894), МНТП ФГНС № 97-1041 и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“.

Успехи развития технологии выращивания синтетического опала [1] стали основой для создания нового класса полупроводниковых упорядоченных наноструктур: объемно модулированных кластерных кристаллов.

Синтетический опал представляет собой систему силикатных шаров из аморфного диоксида кремния диаметром около 200 нм плотно упакованных в гранецентрированную кубическую решетку. В пустоты между шарами внедряется исследуемый материал. При полном заполнении пустот металлом или полупроводником образовавшаяся проводящая структура представляет собой „нанокластерный кристалл“ — кубическую решетку октаэдрических и тетраэдрических кластеров размером  $\sim 45$  и  $\sim 85$  нм (диаметры вписанных шаров), соединенных между собой углами [2]. Как показали электронно-микроскопические исследования [3], Те, введенный в опал, при охлаждении кристаллизуется в полостях между силикатными шарами в монокристаллической структуре, соответствующей решетке объемного теллура, причем кристаллическая ориентация сохраняется при переходе от одного кластера к другому.

В другой стороны, систему заполненных пустот внутри опала можно представить себе как регулярную структуру типа пчелиных сот, в которой между ячейками имеются отверстия, соответствующие местам контакта силикатных шаров между собой — инвертированная решетка опала [4]. В реальном опале диаметр этих отверстий колеблется в зависимости от технологии изго-

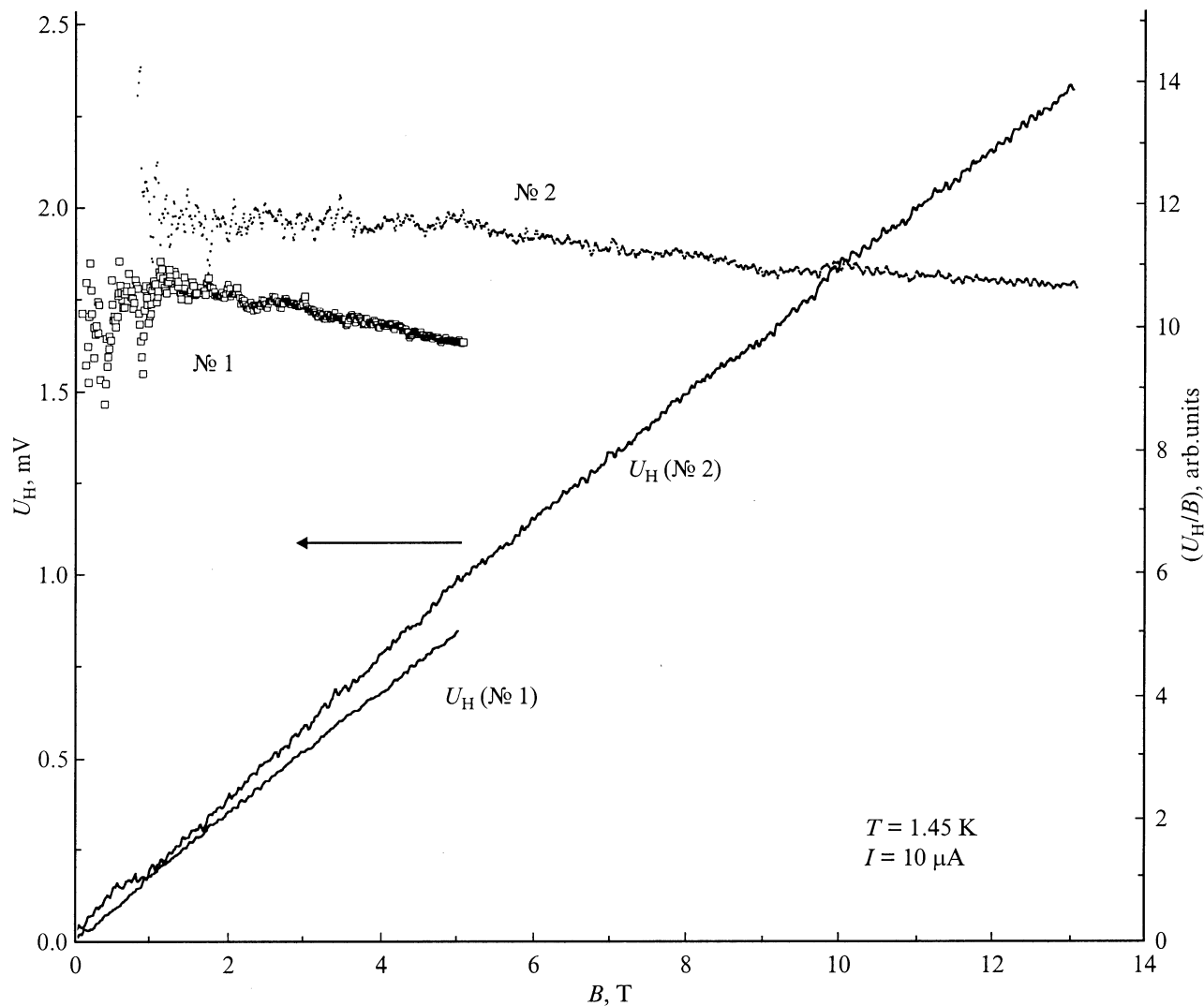
товления. В образце, исследованном в работе [5], он оценен в 2 нм. Таким образом, внедренный в опал материал имеет чрезвычайно развитую площадь контакта с материалом матрицы.

Можно было предположить, что для электрических свойств кластерного кристалла теллура это обстоятельство играет определяющую роль, поскольку известно, что на поверхности кристаллического теллура легко образуется аккумулирующий слой [6].

В данной работе с целью выявления роли интерфейса Те–диоксид кремния для свойств нанокластерных кристаллов теллура впервые проведено исследование сопротивления и эффекта Холла образцов, полученных при внедрении в опал исходного Те разной степени легирования, в широком диапазоне температур и магнитных полей.

## 1. Эксперимент

Нанокластерные кристаллы получались путем внедрения под давлением в матрицу (синтетический опал) расплавленного чистого Те с остаточной концентрацией дырок  $p(77 \text{ К}) \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (образец № 1) и легированного Те с  $p(77 \text{ К}) \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (образец № 2). В первом случае электронный газ (дырки) в исходном материале не вырожден вплоть до гелиевых температур. Во втором случае при низких температурах ( $T < 100$  К) дырки вырождены.

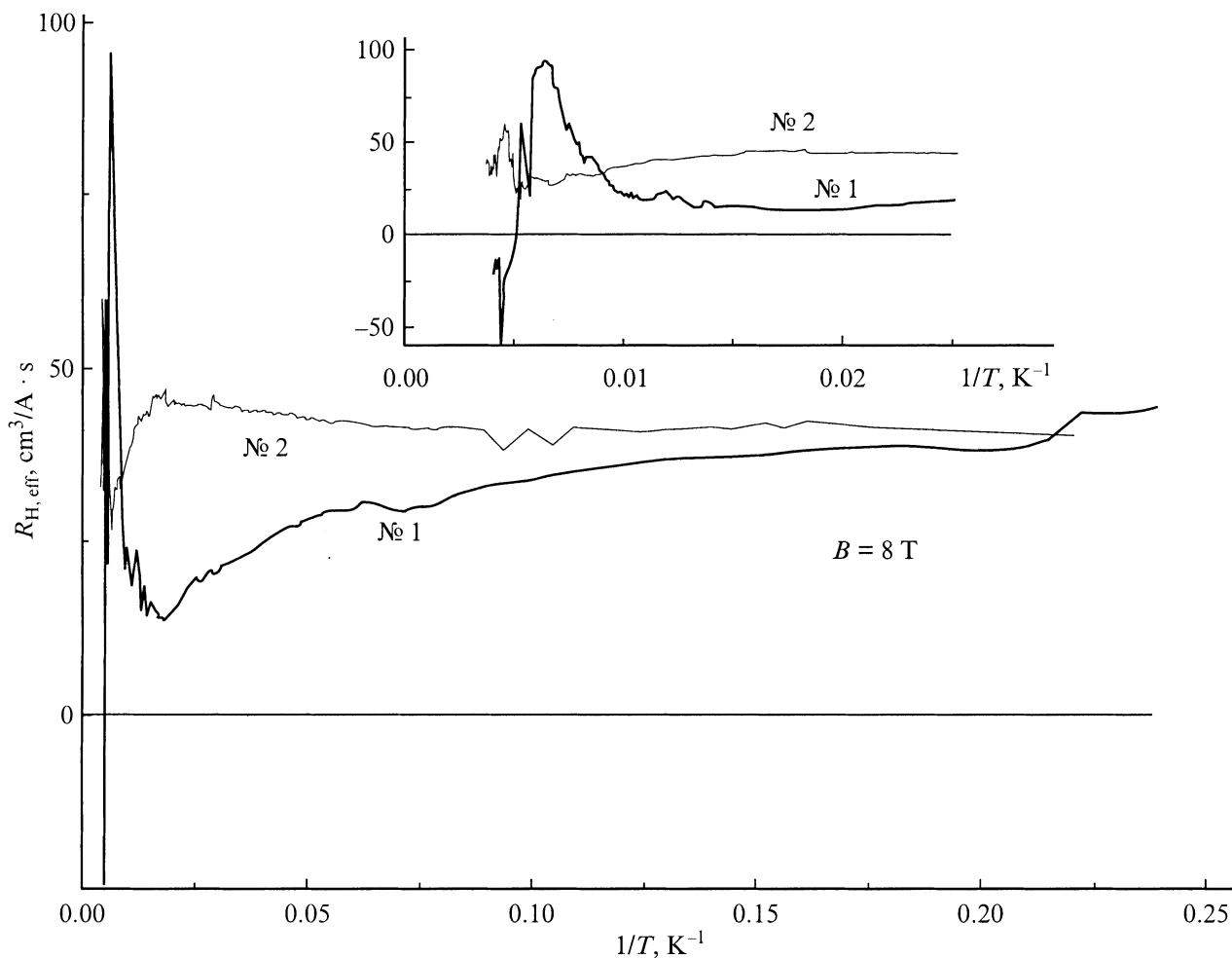


**Рис. 1.** Зависимости холловского напряжения  $U_H$  от магнитного поля при  $T = 1.4$  К для образцов № 1 ( $U_H(N\ 1)$ ) и 2 ( $U_H(N\ 2)$ ). Здесь же показана зависимость от магнитного поля отношения  $U_H/B \sim R_{\text{eff}}$  для этих образцов.

Образцы для электрических измерений имели форму прямоугольных параллелепипедов с размером  $2 \times 3 \times 8$  mm, приготовленных путем механической обработки „кристаллов“ синтетического опала после внедрения в них теллура. Специального ориентирования кристаллографической оси  $C_3$  теллура по отношению к ребрам параллелепипеда не проводилось. Контакты изготавливались путем напыления золота через маску. Обсуждаемые здесь измерения сопротивления и эффекта Холла у кластерных образцов теллура проводились в диапазоне магнитных полей 0–12 Т, при температурах 1.4–300 К на переменном токе частотой 11 Hz. Величина тока не превышала  $10\ \mu\text{A}$ . Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом, измеряемый сигнал записывался в память компьютера.

Измерения проводились в Международной лаборатории сильных магнитных полей и низких температур, г. Вроцлав, Польша.

На рис. 1 представлены результаты измерений зависимости холловского напряжения  $U_H$  от магнитного поля при  $T = 1.4$  К для образцов обоих типов. Видно, что измеряемые напряжения примерно линейно зависят от магнитного поля и близки по величине. Вычисление отношения  $U_H^{(i)}/B^{(i)}$  ( $i$  — номер точки), пропорционального эффективному коэффициенту Холла  $R_{\text{H,eff}}$ , показало некоторое уменьшение  $R_{\text{H,eff}}$  с ростом магнитного поля (рис. 1). Следует отметить, что абсолютная величина  $R_{\text{H,eff}}$  заметно отличается от микроскопического значения для объемного теллура в кластерах не только вследствие геометрического отличия размеров образца от суммарного размера кластеров Te (коэффициент заполнения), но также за счет топологических свойств кластерной подрешетки Te в пустотах опала и за счет влияния интерфейса Te–SiO<sub>2</sub> на проводимость, о чем речь пойдет далее. При оценочном расчете эффективной концентрации дырок  $p_{\text{eff}}$  учитывался только коэффициент заполнения ( $\sim 25\%$  от объема образца).



**Рис. 2.** Зависимость эффективного коэффициента Холла  $R_{H,eff}$  для образцов № 1 и 2 от обратной температуры. Измерения проведены при  $B = 8$  Т.

Эксперимент показал, что при  $T = 1.45$  К  $p_{eff}$  примерно одинакова для обоих образцов и составляет  $\sim 5.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (усредненные по магнитному полю значения при 1.45 К:  $p_{eff} = 6.11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  для образца № 1 и  $5.23 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  для образца № 2). Отсюда можно было бы сделать вывод, что при технической реализации жестких технологических параметров внедрения Те в опал (температура  $T \sim 600^\circ\text{C}$  и гидростатическое давление  $P \sim 3 \text{ kbar}$ ) происходит сильное „загрязнение“ исходного материала (степень легирования чистого материала увеличивается на три порядка). Однако этот вывод оказался неверным. Контрольные измерения  $R_H$  на остатках исходного материала, извлеченных из камеры высокого давления, показали, что концентрация дырок у нелегированного исходного Те возросла всего до  $p(77 \text{ K}) \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

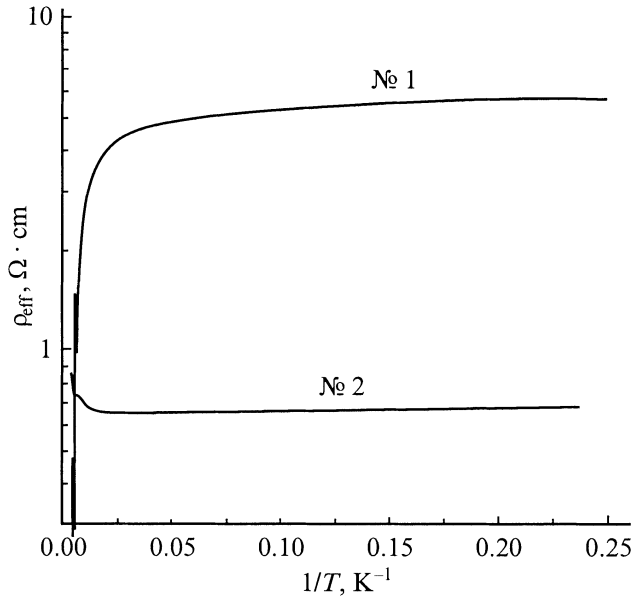
На рис. 2 представлены температурные зависимости  $R_{H,eff}(1/T)$ , измеренные в магнитном поле 80 Т для обоих образцов. У образца № 2 значение  $R_{H,eff}(77 \text{ K})$  приводит к величине  $p_{eff} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и слабо меняется вплоть до комнатных температур. В случае

образца № 1, изготовленного из чистого Те,  $R_{H,eff}$  ниже 10 К практически совпадает с значением  $R_{H,eff}$  у образца № 2. Однако при повышении температуры образца № 1 происходит инверсия знака  $R_{H,eff}$  при температуре  $T_{in} \approx 200$  К с „положительного“ при  $T < T_{in}$  на „отрицательный“ при  $T > T_{in}$ .

Температурная зависимость эффективного удельного сопротивления ( $\rho_{eff}$ ) для обоих образцов показана на рис. 3. В то время как зависимость  $\rho_{eff}(T)$  у образца № 2 имеет металлический характер (монотонно возрастает с увеличением температуры), у образца № 1  $\rho_{eff}$  уменьшается с увеличением температуры.

## 2. Обсуждение

Эффект изменения знака  $R_{H,eff}$ , обнаруженный у образца № 1, типичен для полупроводников  $p$ -типа с малой концентрацией акцепторных центров  $N_A$  и свидетельствует о переходе с повышением температуры в область смешанной проводимости — термическом



**Рис. 3.** Измеряемое удельное сопротивление ( $\rho_{\text{eff}}$ ) для образцов № 1 и 2 в зависимости от обратной температуры.

возбуждению электронов с подвижностью  $u_n$ , большей, чем подвижность дырок  $u_p$ .

По температуре инверсии коэффициента Холла можно независимым образом определить  $N_A$ , не используя абсолютных значений электрических характеристик полупроводника. В случае кластерного кристалла такая процедура приобретает особый смысл, так как результат не зависит от топологических особенностей объекта.<sup>1</sup>

В общем случае величина и знак коэффициента Холла  $R(H)$  зависят от вклада в проводимость в магнитном поле проводимости всех имеющихся групп носителей заряда

$$R(H) = \frac{\sigma(H)_{xy}^2}{\sigma(H)_{xx}^2 + \sigma(H)_{xy}^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{xy} = \sum \sigma_{xy}^i$ ,  $\sigma_{xx} = \sum \sigma_{xx}^i$ .

В магнитном поле, стремящемся к нулю, выражение (1) для стандартной модели зонного спектра можно представить в виде

$$R = -\frac{A}{ec} \frac{n \cdot u_n^2 - p \cdot u_p^2}{(n \cdot u_n + p \cdot u_p)^2}, \quad (2)$$

где  $u_n$  и  $u_p$  — подвижность электронов и дырок соответственно,  $n$  и  $p$  — их концентрации,  $A$  — коэффициент порядка единицы, зависящий от механизма рассеяния и вида статистики.

Условие равенства нулю коэффициента Холла

$$p/n = (u_n/u_p)^2 = b^2 \quad (3)$$

<sup>1</sup> Приближенный учет топологических особенностей нанокластерного кристалла при определении микроскопических характеристик может быть проведен в рамках упрощенной геометрической модели, например типа шаров, связанных цилиндрическими каналами [2], при одновременном измерении сопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления в слабом магнитном поле.

совместно с уравнение нейтральности

$$(p + N_A)n = n_i^2,$$

$$n_i^2 = n \cdot p = (N_c N_v)^3 \cdot T^{3/2} \exp(E_g/2kT) \quad (4)$$

позволяет определить концентрацию ионизованной акцепторной примеси  $N_A$  при температуре инверсии коэффициента Холла. В этой модели для теллура при  $T_{\text{in}} = 200$  К расчет дает:  $N_A \cong 1.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Здесь использовались значения  $u_n/u_p \cong 1.6$  и  $m_n^* m_p^* = 0.076 m_0^2$  [7]. Отметим, что в монокристаллических образцах Те с концентрацией  $p(77 \text{ K}) \cong 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  смена знака  $R(T)$  действительно происходит при  $T_{\text{in}} \cong 200$  К (см., например, [8]).

Полученное значение  $N_A$  соответствует остаточной концентрации дырок  $p(77 \text{ K})$  в исходном материале и находится в противоречии с результатами низкотемпературных измерений, представленными на рис. 1. Это позволяет сделать качественный вывод, что в случае нелегированного исходного материала измеряемая величина  $R_{\text{H,eff}}$  при низких температурах (рис. 1), не соответствует концентрации трехмерных (3D) дырок в объеме кластеров Те.

В кластерном кристалле Те, изготовленном из сильно легированного материала, такого явления не наблюдается. В этом случае, как и следовало ожидать,  $R_{\text{H,eff}}$  практически не зависит от температуры вплоть до 300 К. Это естественно, так как при больших значениях  $N_A$  инверсия коэффициента  $R_{\text{H}}$  происходит при более высоких температурах.

В качестве модели, примиряющей столь противоречивые результаты, предлагается следующее.

Известно, что на свободной поверхности монокристаллического теллура всегда существует тонкая ( $\sim 2 \text{ nm}$ ) пленка естественного окисла теллура  $\text{TeO}_2$ . Это диэлектрик с большой шириной запрещенной зоны. Именно из-за существования интерфейса  $\text{Te}-\text{TeO}_2$  на поверхности Те формируется область толщиной порядка 10 nm с повышенным содержанием свободных двумерных (2D) дырок (размерно квантованный аккумулялирующий слой (АС)) [6]. Концентрация дырок в АС, определяемая по эффекту Шубникова-де Гааза, составляет примерно  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (в пересчете на трехмерный объем  $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), а подвижность 2D-дырок почти на порядок превышает подвижность дырок в объеме [9]. Если контакт  $\text{Te}-\text{SiO}_2$  (опал) приводит к результату, аналогичному случаю  $\text{Te}-\text{TeO}_2$ , то в интерфейсе  $\text{Te}-\text{SiO}_2$  должен также сформироваться слой с повышенной концентрацией дырок. Учитывая, что кластерный кристалл имеет исключительно развитую границу  $\text{Te}-\text{SiO}_2$ , легко прийти к выводу, что при гелиевых температурах основной вклад в электропроводность и эффект Холла вносят носители заряда в АС. В этом случае измеряемое при низких температурах значение  $R_{\text{H,eff}}$  в соответствии с (1) содержит вклады 2D-дырок в АС и 3D-дырок в объеме кластеров, так же как это происходило в объемных образцах Те с АС на поверхности [6]. С ростом температуры и переходом

в область смешанной проводимости происходит рост концентрации свободных носителей (в первую очередь, электронов), радиус экранирования быстро уменьшается и АС исчезает. Поэтому при  $T > 100$  К мы имеем дело уже с объемной проводимостью, для которой коэффициент Холла описывается выражением (2). В кластерном кристалле Те из сильно легированного материала АС не образуется совсем, поскольку изначально радиус экранирования для легированного Те мал и поверхностный слой не содержит разрешенных состояний.

В рамках предложенной модели находит свое объяснение и различие температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  у исследованных образцов (рис. 3).  $\rho(T)$  образца № 1 имеет полупроводниковый характер с переходом к собственной проводимости при высоких температурах, а образец № 2 из-за сильного вырождения электронного газа ведет себя как „грязный“ металл. Таким образом, можно сделать заключение, что основной вклад в гальваномагнитные эффекты при низких температурах в образце из легированного Те вносят 3D носители заряда, а в „чистом“ — 2D-дырки в АС на интерфейсе Те–SiO<sub>2</sub>. Наблюдаемое при низких температурах значение  $R_{\text{эф}}$  в образце № 1 в соответствии с (1) определяется суммой  $\sigma_{xy}(2D) + \sigma_{xy}(3D)$  и отражает в основном концентрацию 2D-дырок в АС.

В пользу двухгрупповой модели проводимости кластерного кристалла Те при гелиевых температурах говорит и упомянутое выше некоторое уменьшение  $R_{\text{Н,эф}}$  с ростом магнитного поля (рис. 1). Действительно, в соответствии с соотношением (1) возрастание магнитного поля приводит к уменьшению относительного вклада в  $\sigma_{xy}$  группы быстрых носителей заряда и соответственно к уменьшению  $R_{\text{эф}}$ . Такой группой для образца № 1 являются 2D-дырки. В образце № 2 роль второй группы играют, по-видимому, дырки в областях с размерами, сравнимыми с размерами их волновой функции, но значительно меньшей подвижностью.

Сильно развитая поверхность кластерных кристаллов Те в матрице опала приводит к тому, что основным механизмом рассеяния носителей заряда в них является рассеяние на границе Те–SiO<sub>2</sub>. Оценка подвижности дырок в исследованных образцах дала следующие результаты:  $u_{\text{эф}}(\text{№ 1}) = 10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$ ,  $u_{\text{эф}}(\text{№ 2}) = 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{с}$ . Такой низкой подвижности в Те до сих пор не наблюдалось. О граничном механизме рассеяния говорит и тот факт, что в „грязном“ образце подвижность на порядок больше, чем в „чистом“, в котором электропроводность определяется интерфейсными носителями заряда.

Интерфейс или тонкая прослойка модифицированного теллура между подрешеткой октаэдрических и тетраэдрических кластеров теллура и сферами аморфного SiO<sub>2</sub>, составляющими решетку опала, образует „interface bubble lattice“. Ранее, в работе [10] описана „Silicon bubble lattice“, полученная нанесением Si на внутреннюю поверхность опала. В нашем случае физические свойства такой „interface bubble lattice“ определяются как контактными эффектами между подрешеткой

Те и SiO<sub>2</sub>-сферами, так и симметрией решетки опала и его трехмерной объемной реплики (подрешетки Те). В случае *n*- и *p*-кластерных подрешеток интерфейс будет представлять собой *p*–*n* переход большой площади — супер-выпрямитель или супер-конденсатор [11].

## Список литературы

- [1] В.Г. Балакирев, В.Н. Богомолов, В.В. Журавлев, Ю.А. Кумзеров, В.П. Петрановский, С.Г. Романов, Л.А. Самойлович. Кристаллография **38**, 3, 111 (1993).
- [2] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 5, 826 (1995).
- [3] В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, Д.А. Курдюмов, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон. ФТТ **39**, 11, 2090 (1997).
- [4] С.М. Sotomayor Torres, Т. Maka, М. Müller, R. Zentel, S. Romanov. Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“. St. Petersburg, Russia (2000). P. 224.
- [5] В.Н. Богомолов, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Михорек, А. Ежовский. ФТТ **43** (2002) (в печати).
- [6] В.А. Березовец, И.И. Фарбштейн, А.Л. Шеланков. ФТТ **25**, 5, 2988 (1983).
- [7] М.В. Глушков, Е.С. Ицкевич, Ю.В. Косичкин, А.И. Надеждинский, А.Н. Толмачев, А.М. Широков. ЖЭТФ **71**, 9 1239 (1976).
- [8] H. Roth. J. Phys. Chem. Solids **8**, 525 (1959).
- [9] В.А. Березовец, И.И. Фарбштейн. ФТП **29**, 5/6, 965 (1995).
- [10] V.N. Bogomolov, N.F. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, J. Sloan, L.M. Sorokin. Inst. Phys. Conf. Ser. N 164, 533 (1999).
- [11] V.N. Bogomolov. Phys. Rev. **B51**, 23, 17040 (1995).