

Влияние электронного облучения на гальваномагнитные свойства монокристаллов полупроводников $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$

© А.Е. Карькин, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, В.А. Кульбачинский*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 15 мая 2003 г.)

Исследовано влияние облучения монокристаллов $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.04, 0.07$) электронами с энергией 5 MeV при температуре 250 K на гальваномагнитные эффекты. Показано, что облучение изменяет p -тип проводимости на n -тип. Отжиг при температуре 310–390 K приводит к восстановлению p -типа проводимости. Изменение типа проводимости и концентрации носителей тока объясняется увеличением концентрации радиационных заряженных точечных дефектов в $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ при облучении. В монокристаллах p -типа электронное облучение понижает сопротивление без изменения типа проводимости. Отжиг практически восстанавливает исходные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромнауки РФ (госконтракт №40.020.1.1.1166, договор № 10/20), ФЦНТП фундаментальных исследований РАН „Квантовая макрофизика“ (договор № 25/02) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-16877, 01-02-17203).

Теллурид висмута, Bi_2Te_3 , относится к группе слоистых полупроводников с ромбоэдрической структурой и пространственной группой симметрии $R_{3m}-D_{3d}^5$. Кристаллическая решетка образована периодически слоями, каждый из которых состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов) в последовательности $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$. Здесь Te^2 и Te^1 обозначают атомы Te в двух различных позициях. В каждом квинтете химическая связь — ковалентно-ионная, между квинтетами — ван-дер-ваальсова. Такая структура определяет анизотропию электрофизических свойств монокристаллов Bi_2Te_3 [1]. Для монокристаллов Bi_2Te_3 характерно наличие собственных точечных дефектов структуры, связанных с переходом атомов Bi в позиции Te в решетке [2]. Поскольку такие антиструктурные дефекты отрицательно заряжены, кристаллы теллурида висмута обычно имеют высокую начальную концентрацию дырок $p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Относительно слабая полярность связей благоприятствует образованию таких собственных дефектов. Из-за указанных особенностей атомы, например Sn (IV группа периодической системы элементов), имеют отрицательный заряд и приводят к увеличению концентрации дырок [3]. Уменьшить концентрацию дырок в Bi_2Te_3 можно подавлением причины образования собственных дефектов, например путем введения в решетку атомов In [4–6]. Исследование влияния In на гальваномагнитные эффекты в монокристаллах $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$, в том числе и под давлением, показало, что кроме уменьшения концентрации дырок индий также образует примесную зону [4,5]. Такое же донорное действие легирование индием оказывает и на Sb_2Te_3 [7,8].

Известно, что облучение кристаллов электронами определенной энергии приводит к образованию точечных дефектов [9]. Влияние электронного облучения на

теллурид висмута исследовалось ранее при энергиях электронов 2 MeV [10,11]. Ввиду небольшой энергии электронов остаточных эффектов в образцах обнаружено не было. При других видах облучений, например нейтронами, наблюдалась смена знака коэффициента Холла R_H , но механизм этого эффекта был связан с образованием донорных примесей (иода) в результате захвата нейтрона изотопом теллура. При облучении протонами смена знака R_H была связана с образованием заряженных донорных примесей, которые компенсируют акцепторные примеси (см. обзор работ в монографии [1]).

Цель настоящей работы — исследование влияния электронного облучения с энергией 5 MeV и дозой 10^{19} cm^2 при температуре 250 K на эффект Холла и температурные зависимости сопротивления монокристаллических образцов $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.04, 0.07$) и сравнение действия облучения с воздействием на монокристаллический Te.

1. Образцы и методика измерений

Для измерений использовались монокристаллы $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$, вырезанные из тех же слитков, которые использовались в [5]. Коэффициент Холла, измеренный при 4.2 K в магнитном поле 7 T, был равен $0.7 \text{ cm}^3/\text{C}$ (Bi_2Te_3), $2.3 \text{ cm}^3/\text{C}$ ($\text{In}_{0.04}\text{Bi}_{1.96}\text{Te}_3$), $2.7 \text{ cm}^3/\text{C}$ ($\text{In}_{0.07}\text{Bi}_{1.93}\text{Te}_3$). Кроме того, для сравнения действия одинаковых доз исследовались монокристаллы теллура. Типичные размеры образцов составляли $1 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$. Столь малые размеры образования были выбраны для создания однородного облучения.

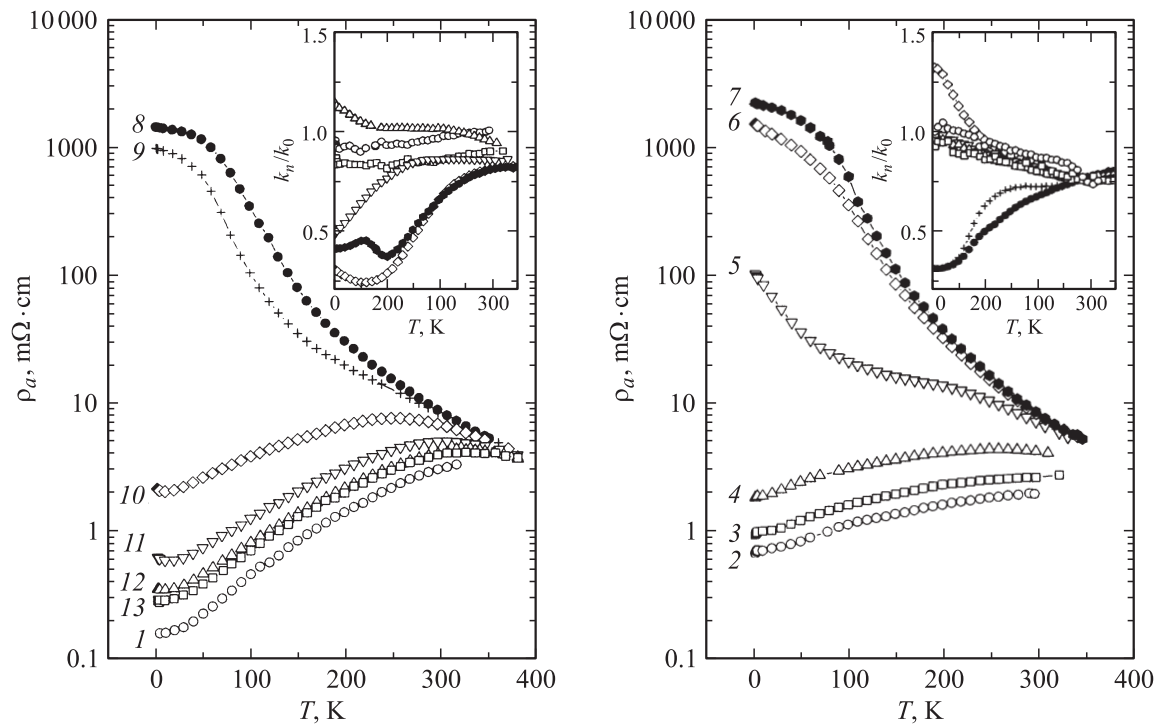


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления в базисной плоскости ρ_a исходного образца $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$, $x = 0.04$ (1) и его же после облучения электронами дозой 10^{19} cm^{-2} (2). Зависимости 3–13 сняты для отожженных образцов. Температуры отжига, К: 3 — 310 (60 min), 4 — 320 (60 min), 5 — 330 (60 min), 6 — 335 (30 min), 7 — 340 (30 min), 8 — 345 (30 min), 9 — 350 (30 min), 10 — 360 (60 min), 11 — 370 (60 min), 12 — 380 (60 min), 13 — 390 (60 min). На вставках приведены соответствующие зависимости от температуры относительной анизотропии сопротивлений $k_n(T)/k_0$ (k_0 — анизотропия необлученного образца при 300 К).

Образцы облучались в канале ускорителя электронов с энергией 5 MeV дозой 10^{19} cm^{-2} при охлаждении очищенным газообразным гелием до температуры около 250 К. После облучения проводился отжиг образцов при температурах 310–390 К непосредственно в измерительном криостате аналогично работе [12]. Как показали рентгенографические измерения, использованная доза облучения не приводила к аморфизации образцов.

Гальваномагнитные свойства изучались в интервале температур 1.7–380 К в магнитном поле B до 13.6 Т, создаваемом сверхпроводящим соленоидом. Измерение сопротивления в базисной плоскости и эффекта Холла осуществлялось методом Монтгомери [13]. Кроме того, измерялись сопротивления вдоль оси C_3 и анизотропия сопротивлений.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости сопротивления в базисной плоскости у исходного образца $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.04$) (кривая 1), облученного дозой электронов 10^{19} cm^{-2} (кривая 2) и отожженного при разных температурах после облучения (кривые 3–13). Аналогичные зависимости для образца $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.07$) при-

ведены на рис. 2. Как видно из рисунков, сопротивление облученных образцов несколько возрастает. Самым интересным является изменение сопротивления в процессе отжига. С увеличением температуры отжига до $T_{\text{анн}} = 340\text{--}345$ К происходит увеличение сопротивления образцов на несколько порядков. С нашей точки зрения, это связано с особенностями дефектообразования под действием облучения электронами высокой энергии [9,14]. Использованная доза облучения (10^{19} cm^{-2}) при выбранном размере образцов означает, что дефектообразование происходит по всему объему образца, так как глубина проникновения электронов намного превышает размеры образцов. Электроны с энергией 5 MeV выбивают атомы из узлов кристаллической решетки, при этом образуются положительно заряженные точечные дефекты (вакансии висмута и теллура, междоузельные атомы), обладающие электрической активностью и компенсирующие начальную концентрацию дырок. При дозе облучения 10^{19} cm^{-2} число образовавшихся заряженных точечных дефектов превышает исходную концентрацию дырок, и знак эффекта Холла изменяется. Уровень компенсации зависит от температуры последующего отжига и его времени. Часть дефектов залечивается и возможна полная компенсация электронов и дырок: при $T_{\text{анн}} = 340\text{--}345$ К температурные зависимости со-

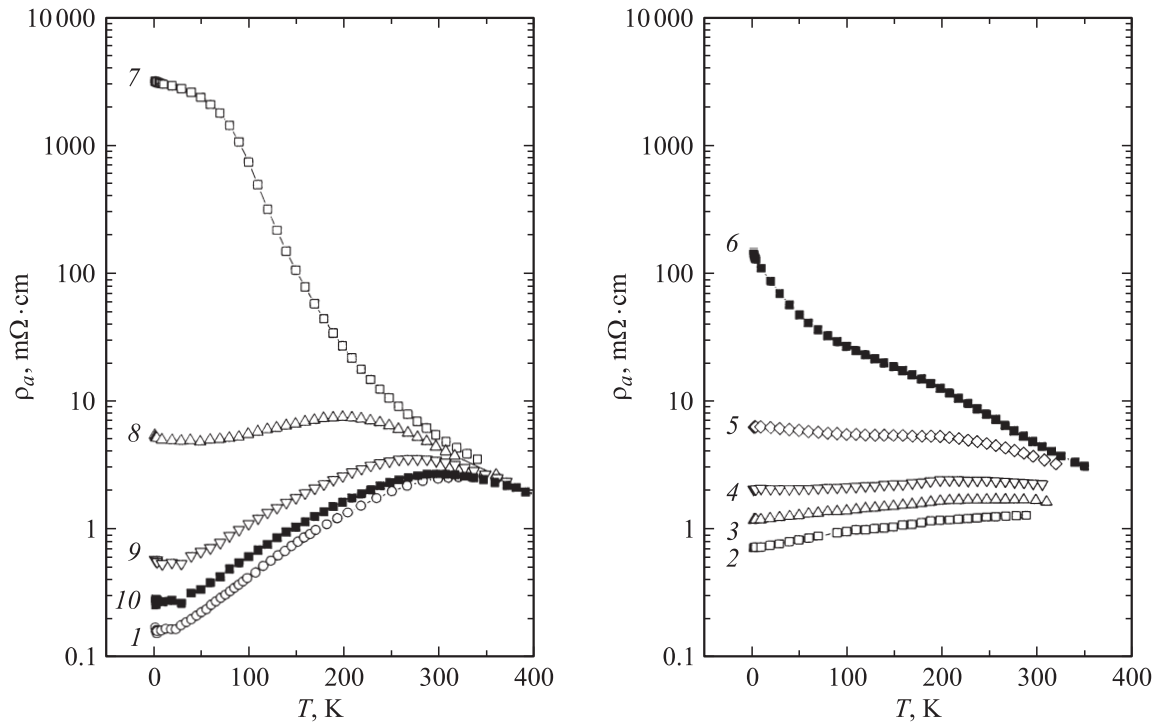


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления в базисной плоскости ρ_a исходного образца $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$, $x = 0.07$ (1) и его же после облучения электронами дозой 10^{19} cm^{-2} (2). Зависимости 3–10 сняты для отожженных 60 min образцов. Температуры отжига, К: 3 — 310, 4 — 320, 5 — 330, 6 — 340, 7 — 350, 8 — 360, 9 — 370, 10 — 380.

противлений становятся полупроводникового типа (кривые 5–9 на рис. 1 и кривые 6, 7 на рис. 2). При этом удельное сопротивление образцов возрастает до единиц $\text{Ohm}\cdot\text{cm}$. Обычными методами добиться столь высокого сопротивления в полупроводниках типа теллурида висмута необычайно трудно.

В связи со слоистой структурой монокристаллы $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ обладают анизотропией сопротивлений вдоль слоев (R_a) и перпендикулярно им (R_c) [15], в Te — вдоль тригональной оси и перпендикулярно ей. Часть атомов при облучении выбивается в междоузлия и в щели между слоями (самоинтеркаляция образцов). Это приводит к изменению анизотропии сопротивлений при облучении, что наблюдается экспериментально по относительному изменению анизотропии на одном и том же образце. На вставке к рис. 1 приведены зависимости от температуры относительного изменения анизотропии образца k_n/k_0 , где $k_n(T) = R_c/R_a(T)$, $k_0 = R_c/R_a$ при 300 К. Абсолютные значения анизотропии на образцах малых размеров не удастся аккуратно измерить из-за влияния краевых эффектов. Отжиг также изменяет анизотропию сопротивлений, что связано с залечиванием дефектов. Однако полностью восстановить исходную концентрацию дырок и сопротивление не удастся (рис. 1, 2). Аналогично уменьшается анизотропия сопротивлений в облученном той же дозой Te (вставка на рис. 3). При отжиге анизотропия сопротивлений восстанавливается.

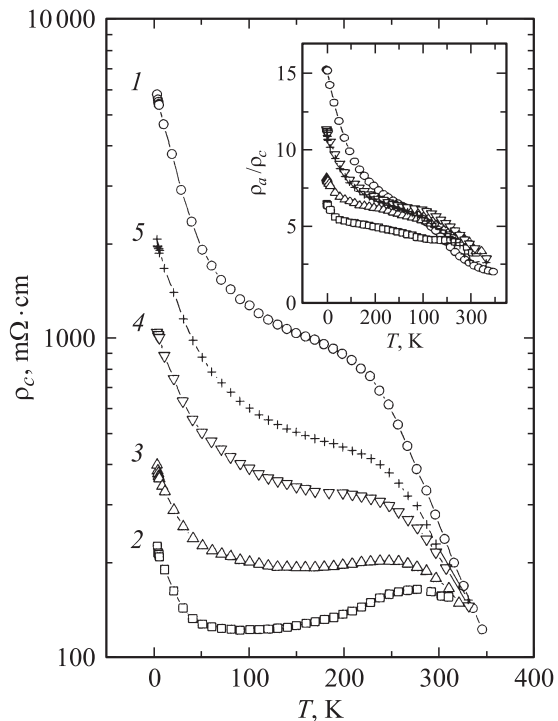


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления ρ_c образца Te (1) и его же после облучения электронами дозой 10^{19} cm^{-2} (2). Зависимости 3–5 сняты для последовательно отожженного по 30 min образца. Температуры отжига, К: 3 — 310, 4 — 320, 5 — 330. На вставке показаны температурные зависимости анизотропии сопротивлений ρ_a/ρ_c облученного образца после различного отжига.

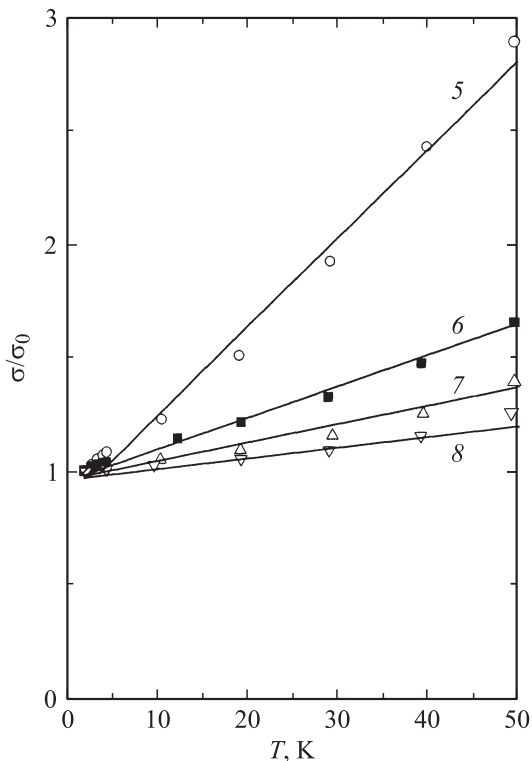


Рис. 4. Температурные зависимости приведенной проводимости σ/σ_0 (σ_0 — экстраполированное к нулевой температуре значение проводимости данного образца) для образца $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.04$). Обозначения кривых те же, что на рис. 1.

В высокоомных образцах Те p -типа облучение электронами также производит заряженные дефекты, которые повышают концентрацию дырок. На рис. 3 приведены зависимости сопротивления ρ_c перпендикулярно базисной плоскости от температуры для исходного образца (1), после облучения электронами дозой 10^{19} cm^{-2} (2) и последующего отжига (3–5). В данном случае облучение приводит к понижению сопротивления, что говорит об увеличении концентрации дырок. Этот вывод подтверждается исследованиями эффекта Холла.

В легированных In образцах Bi_2Te_3 особенности гальваномагнитных эффектов под давлением указывают на существование примесной зоны [5]. В облученных образцах в области низких температур после отжига наблюдается линейная зависимость проводимости от температуры (рис. 4), которая не объясняется в рамках простой модели для сильнолегированных полупроводников. Однако наличие пика в плотности состояний около энергии Ферми, связанного с существованием примесной зоны с низкой подвижностью носителей тока, позволяет объяснить эту зависимость. Облучение, по-видимому, может изменять плотность состояний в этой зоне. В исходном образце основной тип дефектов — антиструктурный, т. е. Bi находится в позициях Te, что и дает высокую начальную концентрацию дырок. Образование антиструктурных дефектов, как указывалось,

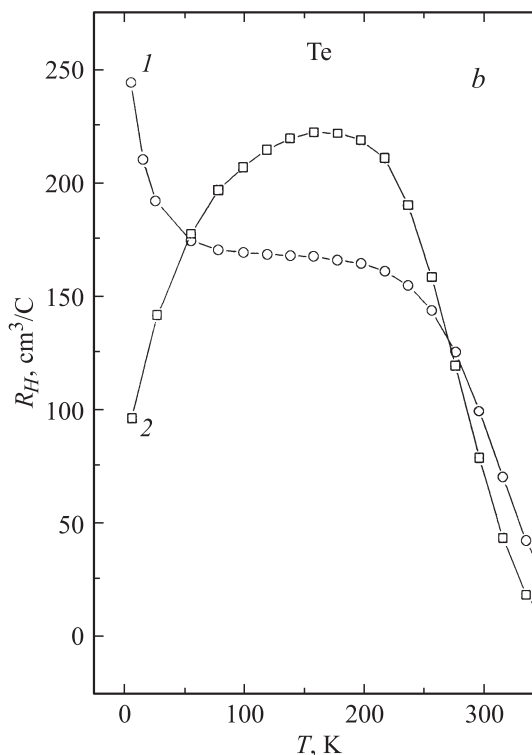
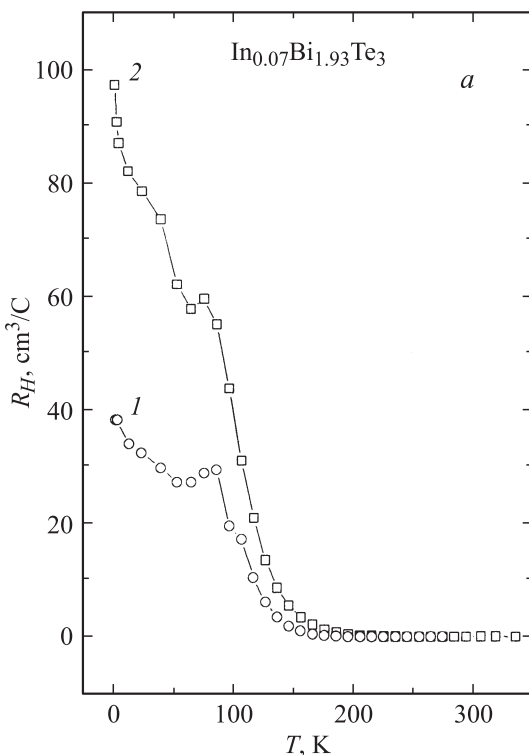


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Холла R_H в магнитном поле $B = 13.6 \text{ Т}$ в базисной плоскости (1 — \mathbf{B} перпендикулярно слоям) и перпендикулярно слоям (2 — \mathbf{B} в базисной плоскости) в отожженном после облучения при $T_{\text{ann}} = 350 \text{ К}$ образце $\text{In}_{0.07}\text{Bi}_{1.93}\text{Te}_3$ (a) и Те (b).

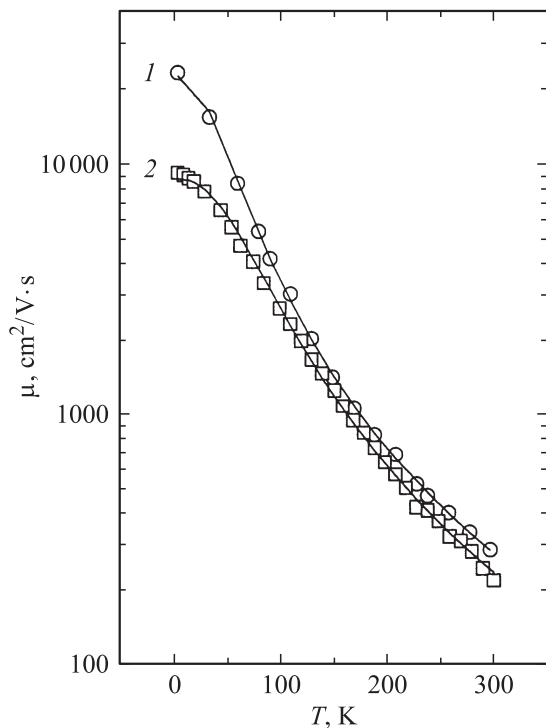


Рис. 6. Холловские подвижности μ как функции температуры для исходного (1) и облученного (2) образцов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

при легировании In затрудняется, и поэтому In оказывает донорное действие. Электроны с энергией 5 MeV, скорее всего, производят не антиструктурные точечные дефекты, а, например, вакансии и междоузельные атомы, которые отжигаются не при температуре облучения, а при более высокой температуре. Однако для точного ответа на вопрос о типе дефектов под действием облучения требуются специальные структурные исследования.

Облучение $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ дозой электронов 10^{19} cm^{-2} приводит к смене знака коэффициента Холла R_H как в базисной плоскости (магнитное поле \mathbf{B} перпендикулярно базисной плоскости), так и в перпендикулярном направлении. Отжиг же возвращает начальный знак коэффициента Холла. Подобный эффект наблюдается и в образцах $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$. На рис. 5 в качестве примера показаны температурные зависимости коэффициента Холла в базисной плоскости для отожженных после облучения образцов $\text{In}_{0.07}\text{Bi}_{1.93}\text{Te}_3$ (a) и для Te (b). Отметим, что в отличие от $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ монокристаллы Te не изменяют тип проводимости после использованного электронного облучения.

Как уже отмечалось, легирование теллурида висмута индием приводит к понижению концентрации дырок, так что в образцах $\text{In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ коэффициент Холла в базисной плоскости $R_H = 2.3 \text{ cm}^3/\text{C}$ ($x = 0.04$) и $R_H = 2.7 \text{ cm}^3/\text{C}$ ($x = 0.07$), в то время как у образца Bi_2Te_3 величина $R_H = 0.7 \text{ cm}^3/\text{C}$ [5]. Температурные и магнетопольные зависимости коэффициента Холла в теллуриде висмута связаны со сложностью энергетического спектра: потолок валентной зоны состоит из двух

зон, каждая из которых шестикратно вырождена. Это обстоятельство приводит к аномальным зависимостям коэффициента Холла от магнитного поля и температуры, которые, однако, могут быть не только качественно, но и количественно объяснены в рамках двухзонной модели, как это показано в работе [16].

Отметим, что изначально $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ являются сильно дефектными кристаллами с относительно небольшой холловской подвижностью носителей заряда, поэтому облучение быстрыми электронами хотя и вносит дополнительные дефекты, но не уменьшает заметно подвижность носителей заряда. Это иллюстрирует рис. 6, на котором приведены зависимости подвижности от температуры для исходного и облученного монокристалла теллурида висмута.

Влияние облучения на теплопроводность, по-видимому, не очень значительно. Добавочное тепловое сопротивление возникает из-за антиструктурных дефектов [1], но этот эффект может составлять лишь несколько процентов (меньше 5%). Поскольку подвижность остается высокой, термоэлектрическая добротность (эффективность) не должна ухудшаться. Например, при облучении образцов n -типа нейтронами теплопроводность уменьшалась на 20%, а при дозе меньше 10^{18} нейтронов на cm^2 не изменялась [1]. При облучении гамма-квантами с энергией до 2 MeV также не наблюдалось изменений теплопроводности. В монографии [1] делается обобщающий вывод, что все виды облучения снижают термоэлектрическую эффективность теллурида висмута. Из материалов данной работы можно заключить, что использованное электронное облучение по крайней мере не ухудшает ее.

Таким образом, облучение монокристаллов $p\text{-In}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ электронами с энергией 5 MeV дозой 10^{19} cm^{-2} приводит к существенному изменению концентрации носителей тока и смене знака коэффициента Холла с положительного на отрицательный, что указывает на компенсацию положительно заряженных собственных структурных дефектов другим типом дефектов. В то же время холловская подвижность носителей тока изменяется незначительно, что связано с наличием большого количества точечных дефектов уже в исходных образцах, в связи с чем начальная подвижность носителей тока невелика и не уменьшается существенно после облучения. Отжиг образцов приводит к восстановлению типа проводимости.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольдман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972).
- [2] G.R. Muller, Y.L. Che. J. Phys. Chem. Solids **26**, 173 (1965).
- [3] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Хорак, П. Лоштак. ФТТ **31**, 112 (1989).
- [4] С.А. Азю, В.А. Кульбачинский, Г.А. Миронова, С.Я. Скипидаров. ФТП **24**, 283 (1990).

- [5] N.B. Brandt, V.A. Kulbachinskii. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 907 (1992).
- [6] S. Karamazov, P. Lostak, J. Horak, R. Kuzel. *Phys. Stat. Sol.* (a) **148**, 229 (1995).
- [7] В.А. Кульбачинский, А.Н. Чайка, З.М. Дашевский, П. Лоштак, Я. Хорак. *ФТТ* **37**, 1997 (1995).
- [8] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. De Visser. *Phys. Rev. B* **52**, 10 915 (1995).
- [9] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках*. Наука, М. (1981). 368 с.
- [10] R. Levy. *Bull. Amer. Phys. Soc.* **5**, 168 (1960).
- [11] W. Parker, R. Jenkins. *Adv. En. Conv.* **2**, 87 (1962).
- [12] А.Е. Карькин, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов. *ЖЭТФ* **113**, 1787 (1998).
- [13] H.C. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [14] Н.Б. Брандт, Е.П. Скипетров. *ФНТ* **22**, 870 (1996).
- [15] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. *ФТТ* **32**, 488 (1990).
- [16] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, P. Hajek. *Phys. Stat. Sol.* (b) **229**, 1467 (2002).