Проявление легких и тяжелых электронов в гальваномагнитных характеристиках монокристаллов *n*-Bi_{0.88}Sb_{0.12}, легированных Те

© Б.А. Таиров[¶], О.И. Ибрагимова^{¶¶}, А.Г. Рагимов, Р. Бразис*^{¶¶¶}

Институт физики Азербайджанской национальной академии наук, Az-1143 Баку, Азербайджан * Институт физики полупроводников, LT-01108 Вильнюс, Литва

(Получена 2 февраля 2010 г. Принята к печати 2 июля 2010 г.)

Измерены компоненты удельного электросопротивления ρ_{ij} , коэффициента Холла R_{ijk} и магнетосопротивления $\rho_{ij,kl}$ монокристаллических образцов *n*-Bi_{0.88}Sb_{0.12}, легированных теллуром в концентрациях 0.01, 0.1, 0.2 ат% в интервале температур 77–300 К. Сделан вывод, что в явлениях переноса участвуют легкие и тяжелые электроны; найдено энергетическое расстояние между зонами легких и тяжелых электронов (40 мэВ), а также отношения эффективных масс ($m_2^*/m_1^* = 3$), и подвижностей электронов ($b \approx 0.16$).

1. Введение

В последнее десятилетие возрос интерес к висмуту и сплавам $Bi_{1-x}Sb_x$ [1–5]. Малое значение теплопроводности и малая эффективная масса электронов в твердых растворах $Bi_{1-x}Sb_x$ позволяют применять их в датчиках инфракрасного излучения и термоэлектрических генераторах, характеристики которых непосредственно связаны с энергетическим спектром носителей заряда.

Легирование полуметаллов, полупроводников и их твердых растворов донорными и акцепторными примесями широко применялось для исследования структуры энергетического спектра носителей заряда вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, так как смещая легированием уровень Ферми, можно заполнять преимущественно либо электронные, либо дырочные состояния и тем самым упростить расчеты зонных параметров. Однако оставалось неясным, в какой мере дают о себе знать вышележащие энергетические долины. Можно предполагать, что рассеяние электронов в вышележащие долины, а тем более продвижение в них уровня Ферми будут все более проявляться в гальваномагнитных характеристиках с повышением степени легирования. Поэтому в данной работе проводилось исследование гальваномагнитных эффектов в *n*-Bi_{1-x}Sb_x для выявления роли дополнительных энергетических долин электронов в этих кристаллах.

2. Экспериментальная часть

Нами разработана методика [6] равномерного легирования монокристаллов твердых растворов висмут-сурьма теллуром и оловом в процессе их вытягивания из расплава с твердой подпиткой. Компоненты электропроводности, магнетосопротивления и коэффициента Холла измерялись на постоянном токе в магнитных полях $0-2 \, \text{к}$ Э. Измерения проводились в соленоиде, область однородного поля в котором по оси его составляет $15-20 \, \text{см}$, внутренний диаметр соленоида $10 \, \text{см}$, что позволяет без труда работать в обычных криостатах и обеспечить практически полную однородность поля.

Требования к держателю образца определялись следующим: необходимо обеспечить плавное изменение температуры в интервале 77–300 К, минимальный градиент температуры в образце и возможность точной угловой ориентации образца относительно направления магнитного поля. Схема держателя образцов приведена в [7].

Держатель заполняется гелием, что дополнительно уменьшает градиенты температур. В целом держатель обеспечивает градиент температуры не более 0.03 К.

Следует отметить, что, несмотря на сведение градиента температуры к минимуму, из-за эффекта Пельтье, значительного в сплавах Bi–Sb, в измерения сопротивления вносится погрешность $\sim (3-5)\%$. Эта погрешность исключается применением мгновенного измерения на электронно-цифровом вольтметре (BK2-20).

При измерениях коэффициента Холла и магнетосопротивления влияние эффекта Пельтье легко исключается путем проведения измерений при двух направлениях магнитного поля и измерением с полем и без поля соответственно. Эти измерения проводятся на обычном потенциометре.

Необходимо отметить, что приводимые в работе значения коэффициентов соответствуют условиям слабого магнитного поля. Для получения таких значений всегда снималась зависимость соответствующего гальваномагнитного коэффициента от поля. При этом проверялось условие слабого магнитного поля, т.е. независимость от поля компонентов коэффициента Холла R_{ijk} и магнето-сопротивления ρ_{ijkl} .

[¶] E-mail: btairov@physics.ab.az

[¶] E-mail: ofeliya_i@physics.ab.az

^{¶¶¶} E-mail: brazis@pfi.lt

Состав	$Bi_{0.88}Sb_{0.12}$	${\rm Bi}_{0.88}{\rm Sb}_{0.12}+0.01ar\%$ Te	${\rm Bi}_{0.88}{\rm Sb}_{0.12}+0.1{\rm at}\%$ Te	${{\operatorname{Bi}}_{0.88}}{\operatorname{Sb}}_{0.12}+0.2{\operatorname{at}}\%$ Te
№ образца	1	2	3	4
$\rho_{11}, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	2.4	5.2	4.4	3.8
$\rho_{33}, \operatorname{Om} \cdot \operatorname{cm}$	(10^4) 2.2 (10^4)	$(10^{-5}) \\ 4.9 \\ (10^{-5}) \\ 1.044$	(10^{-5}) 4.9 (10^{-5})	(10^{-5}) 4.34 (10^{-5})
$R_{231}, \ \text{CM}^3 \cdot \text{Кул}^4$ $R_{122}, \ \text{CM}^3 \cdot \text{Кул}^{-1}$	126 54	1.944 0.174	0.32	0.19 0.018
$\rho_{11,33}, \text{ Om} \cdot \text{cm} \cdot 3^{-2}$	0.81 (10 ⁹)	0.62 (10 ⁻¹²)	0.32 (10 ⁻¹³)	0.56 (10 ⁻¹⁴)
$ \rho_{33,11}, Oм \cdot см \cdot Э^{-2} $	1.33 (10 ⁸)	2.6	(10^{-13})	(10^{-14})
$\rho_{11,11}, \mathrm{Om} \cdot \mathrm{cm} \cdot \Im^{-2}$	(10°) 0.82 (10^{8})	(10^{-10}) 7.53 (10^{-12})	(10^{-10}) 2.0 (10^{-13})	(10^{-10}) 3.6 (10^{-14})
$\rho_{11,22}, \text{ Ом} \cdot \text{см} \cdot \Im^{-2}$	(10°) 1.78 (10^{8})	(10) 8.2 (10^{-12})	(10^{-13})	(10^{-14})
$ \rho_{33,33}, \mathrm{Om} \cdot \mathrm{cm} \cdot \Im^{-2} $	(10°) 4.0 (10^{10})	(10^{-12}) 0.46 (10^{-12})	(10^{-13}) 0.34 (10^{-13})	(10^{-14}) 0.6 (10^{-14})

Значения изотермических слабополевых гальваномагнитных коэффициентов для собственного и легированных Те сплавов Bi_{0.88}Sb_{0.12} при *T* = 77 K

3. Результаты и их обсуждение

Наиболее активными донорными примесями в Ві и сплавах Bi_{1-x}Sb_x являются шестивалентные элементы; чаще всего используется теллур, поскольку он равномерно распределяется по объему кристалла и имеет высокую эффективность. Здесь под термином эффективность подразумевается концентрационная эффективность изменение концентрации электронов одним атомом примеси. Ряд авторов априори принимали полную ионизацию примеси. Действительно, можно ожидать, что донорная примесь будет ионизована при самых малых температурах, поскольку небольшая эффективная масса электронов (0.05m₀ в *L*-долине) и большая диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon \approx 100-200$) обусловливают очень малую энергию связи на кулоновском потенциале. Однако некоторые исследования Ві, легированного Те, показывают, что его эффективность нецелочисленна [8]. Нецелочисленность эффективности примеси может быть связана с ее политропией, подобно обнаруженной в Ge и Si. Часть атомов может не проявлять донорных (или акцепторных) свойств, присутствуя в виде комплексов, атомов внедрения или высаживаясь на дефектах. В этом случае коэффициент эффективности должен зависеть от технологических факторов, концентрации примеси и температуры. Авторы [9] утверждают, что политропия примеси не проявляется в Ві по крайнем мере до ее концентраций ~ 0.1 ат%. Удобнее исследовать примесь в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$, поскольку для заметного изменения концентраций носителей заряда нужны значительно меньшие концентрации примеси.

В таблице приводятся экспериментальные значения слабополевых гальваномагнитных коэффициентов для твердых растворов висмут—сурьма с содержанием сурь-

Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 2

мы 12 ат% при различном содержании теллура в качестве легирующей примеси.

Как видно из таблицы, сравнение компонентов удельного сопротивления, коэффициента Холла и магнетосопротивления нелегированного сплава и легированных теллуром показывает, что по мере увеличения содержания теллура все эти величины уменьшаются. При этом, если удельное сопротивление уменьшаются в несколько раз, то компоненты коэффициента Холла уменьшаются на порядок, а магнетосопротивление — на 2 порядка. Такой характер изменения гальваномагнитных коэффициентов уже качественно свидетельствует об увеличении концентрации носителей заряда с одновременным уменьшением их подвижности, а также участием в явлениях переноса более тяжелой электронной зоны.

Как видно из таблицы и литературы [7], анизотропия сопротивления $A = \rho_{33}/\rho_{11} > 1$ для висмута и < 1 для сурьмы, а в сплаве Bi_{0.88}Sb_{0.12} $A \approx 1$.

В нелегированном сплаве 1 $A \le 1$. В умеренно легированном сплаве 2 $A \le 1$, что характерно для *L*-электронов. В сильно легированных сплавах 3, 4 A > 1. Заметим, что анизотропия удельного сопротивления *A* для *L*-экстремума всегда < 1, для *T*-экстремума > 1. В сплаве 1 *T*-экстремум по энергетической шкале опускается вниз, и при легировании соответствующие носители вообще не участвуют в явлениях переноса. Наблюдаемая анизотропия при сильном легировании не свойственна ни *L*-, ни *H*-экстремуму. По-видимому, она связана с *T*-экстремумом. Анализ других гальваномагнитных коэффициентов также подтверждает существование предполагаемого экстремума.

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости усредненного удельного сопротивления ρ , коэффициентов Холла R и коэффициентов магнетосопротивления $\Delta \rho / H^2$ для сплавов $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$, легированных теллуром.

Усреднение компонентов определяется формулами, приведенными в [7]. Как видно из рисунков, для сплавов Bi_{0.88}Sb_{0.12}+0.01 ат% Те сопротивление монотонно растет с температурой, и на температурных зависимостях коэффициентов Холла и магнетосопротивления имеются максимумы соответственно при 190 и 170 К. В сплаве Bi_{0.88}Sb_{0.12}+0.2 ат% Те эти коэффициенты монотонно растут с температурой, причем на температурных зависимостях R и $\Delta \rho/H^2$ имеются точки перегиба, также соответствующие температуре 180 К. Как видно из сравнения этих зависимостей, для обоих образцов $d\rho/dT > 0$, в то время как dR/dT и $(d/dT) [\Delta \rho/H^2]$ для образца 2 отрицательны, а для образца 4 положительны. Такое различие в зависимостях можно объяснить тем, что сплавы, содержащие менее 0.01 ат% Те, являются однотипными только при $T \le 190 \,\mathrm{K}$, а при



Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления. $I - Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.01 \text{ ar\%}$ Te, $2 - Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.1 \text{ ar\%}$ Te, $3 - Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.2 \text{ ar\%}$ Te.



Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла. I - R, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.01 ат% Te, $2 - R \cdot 0.1$, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.1 ат% Te, $3 - R \cdot 0.1$, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.2 ат% Te.



Puc. 3. Температурные зависимости коэффициента магнетосопротивления. $I - \Delta \rho / H^2 \cdot 10^{-12}$, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.01 at% Te, $2 - \Delta \rho / H^2 \cdot 10^{-13}$, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.1 at% Te, $3 - \Delta \rho / H^2 \cdot 10^{-14}$, Bi_{0.88}Sb_{0.12} + 0.2 at% Te.

T > 190 K — смешанными, тогда как составы, содержащие более 0.1 ат% Те, имеют один тип носителей заряда во всем температурном интервале.

Особый интерес представляет необычный ход коэффициентов Холла и магнетосопротивления. Аналогичная температурная зависимость R наблюдалась и в работе [10]. Такое поведение R(T) и $\Delta \rho/H^2(T)$ может быть обусловлено либо наличием квазилокальных примесных уровней, либо вышележащей зоной проводимости.

В случае существования квазилокальных уровней, расположенных в зоне проводимости, они начиная с определенной температуры играют роль ловушек для носителей заряда. При этом концентрация носителей с ростом температуры уменьшается, R и $\Delta \rho/H^2$ растут с температурой, а при достижении энергии, достаточной для ионизации этих квазилокальных состояний, концентрация *n* вновь растет и, следовательно, R и $\Delta \rho/H^2$ уменьшаются.

Характерной особенностью квазилокальных примесных уровней является то, что при достижении уровнем Ферми энергии, соответствующей квазилокальным уровням, или полосы квазилокальных состояний концентрация должна стабилизироваться, т.е. дальнейшее введение примесей или повышение температуры не должны привести к росту концентрации свободных электронов, и уровень Ферми должен стабилизироваться вблизи квазилокального уровня.

Однако в наших экспериментах концентрация электронов изменяется в широком диапазоне $(10^{16}-10^{20} \text{ см}^{-3})$. Поэтому для объяснения температурных зависимостей коэффициентов Холла и магнетосопротивления надо учесть влияние вышележащей подзоны. При наличии вышележащей подзоны с ростом концентрации, когда уровень Ферми проходит энергетический зазор между минимумами зоны проводимости, т.е. попадает в вышележащую подзону, в которой носители имеют бо́льшую эффективную массу и, следовательно, меньшую подвижность, тяжелые



Рис. 4. Зависимости $\ln(\Delta R/R_0)$ от 1/T. I — $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ + 0.01 ат% Te, 2 — $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ + 0.1 ат% Te, 3 — $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ + 0.2 ат% Te. $\Delta E_0(0.1) = 40$ мэВ, $\Delta E_0(0.2) = 40$ мэВ, $m_2^*/m_1^* = 3$, b = 0.16.



Рис. 5. Схема расположения зон в сплаве Bi_{0.88}Sb_{0.12}.

электроны вносят относительно малый вклад с R_{ijk} и $\rho_{ij,kl}$ и по мере перехода электронов во вторую зону эффективная концентрация убывает, а коэффициенты Холла и магнетосопротивления растут.

С целью определения параметров вышележащей подзоны использованы данные по R(T) в области температур 190–300 К, где вырождение отсутствует (рис. 4). Согласно двухзонной модели, при отсутствии вырождения R(T) можно выразить в виде [11]

$$\frac{R-R_0}{R_0} = \frac{\Delta R}{R_0} = (1-b^2) \left[\frac{m_2^*}{m_1}\right]^{3/2} \exp\left[-\frac{\Delta E_0}{k_0 T}\right], \quad (1)$$

где $R_0 = 1/e(n_1 + n_2)$ — коэффициент Холла в области низких температур, $b = \mu_2/\mu_1$ и m_2^*/m_1^* — отношения

Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 2

подвижностей и эффективных масс плотности состояний тяжелых и легких электронов соответственно. Отметим, что в (1) изменение коэффициента Холла ΔR обусловлено только перераспределением носителей заряда между подзонами. При расчетах выше 190 К за превалирующий механизм рассеяния принималось рассеяние носителей на акустических фононах. По наклону $\ln(\Delta R/R_0) = f(1/T)$ из рис. 4 найдено значение энергетического расстояния между минимумами зоны проводимости и вышележащей подзоны, $\Delta E_0 = (40 \pm 1.8)$ мэВ, и отношение эффективности масс тяжелых и легких электронов, $m_2^*/m_1^* = (3 \pm 0.1)$.

Анализ анизотропии электросопротивления, гальваномагнитных коэффициентов, а также приблизительное равенство эффективных масс *T*-дырок $(m_p = 0.164m_0)$ [12,13] и найденное значение эффективной массы тяжелых электронов $(m_n = 0.15m_0)$ позволяют дать схему расположения зон, представленную на рис. 5.

4. Заключение

Анализ анизотропии электросопротивления, гальваномагнитных коэффициентов, а также приблизительное равенство эффективной массы *T*-дырок и найденного значения эффективной массы тяжелых электронов позволяют предположить, что для валентной и электронной зон экстремумы *T*-точки зоны Бриллюэна, как и следовало ожидать, подобны.

Можно заключить, что перенос электронов в зоне проводимости $\operatorname{Bi}_{1-x}\operatorname{Sb}_x$ в значительной степени определяется близко лежащими дополнительными энергетическими долинами. Полученные экспериментальные температурные зависимости удельного сопротивления, коэффициентов Холла и коэффициентов магнетосопротивления служат основой для дальнейших теоретических исследований детального положения и заполнения энергетических долин. Результаты расчетов составят содержание следующей работы, которая в настоящее время готовится к опубликованию.

Список литературы

- Lu Li, J.G. Checkelsky, Y.S. Hor, C. Uher, A.F. Hebard, R.J. Cava, N.P. Ong. Science, **321** (5888), 547 (2008).
- [2] N.P. Ong, Lu Li, J.G. Checkelsky, R.J. Cava. *Phase Transitions of Dirac Electrons in Bismuth in a High Magnetic Field*. 2Physics.com (Dept. of Physics, Princeton University, 2008). http://www.2physics.com/2008/08/phase-transitions-of-dirac-electrons-in.html
- [3] Ia. Kerner. Moldavian J. Phys. Sci., 4 (3), 318 (2005).
- [4] G.N. Kozhemyakin, M.A. Nalivkin, M.A. Rom, P.V. Mateychenko. J. Cryst. Growth, 263 (1-4), 148 (2004).
- [5] Д.Ш. Абдинов, Т.Д. Алиева, Н.М. Ахундова, М.М. Тагиев. Изв. НАН Азербайджана. Сер. Физика, I (5), 41 (2003).
- [6] Б.А. Таиров, О.И. Ибрагимова. Fizika, XV (2), 86 (2009).
- [7] Б.А. Таиров. Автореф. докт. дис. (Баку, Институт физики Азербайджанской национальной академии наук, 1994).

- [8] Д.В. Гицу, Г.А. Иванов, В.И. Веракса, Б.П. Королевский, А.С. Федорко. Неорг. матер., 7 (6), 1003 (1971).
- [9] П.П. Бодюл, В.У. Гарбажиу. Особенности действия примесей в висмуте. Полуметаллы и узкозонные полупроводники под влиянием воздействий (Кишинев, 1983) с. 26.
- [10] Б.А. Таиров. Изв. АН АзССР, 8 (2), 93 (1987).
- [11] L.W. Aukerman, R.K. Willardson. J. Appl. Phys., 31 (5), 939 (1960).
- [12] G.E. Smit. Phys. Rev. Lett., 9 (12), 487 (1962).
- [13] J.K. Galt, W.A. Jager, F.R. Merritt, B.B. Cetlin, A.D. Brailsford. Phys. Rev., **114** (6), 1396 (1959).

Редактор Л.В. Шаронова

Manifestation of light and heavy electrons in the galvanomagnetic characteristics of *n*-type $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ single crystals doped with Te

B.A. Tairov, O.I. Ibragimova, A.H. Rahimov, R. Brazis*

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az-1143 Baku, Azerbaijan * Semiconductor Physics Institute, LT-01108 Vilnius, Lithuania

Abstract The components of specific electrical resistance $\rho_{ij,kl}$ Hall coefficients R_{ijk} and magnetoresistance $\rho_{ij,kl}$ have been measured in *n*-type Bi_{0.88}Sb_{0.12} single crystals doped with tellurium in the concentrations of 0.01, 0.1, 0.2 at%, in the temperature range 77–300 K. From the experimental data analysis, it is inferred that light and heavy electrons participate in the transport phenomena, and the energy distance between the light and heavy electron valleys is deduced to be about 40 meV; the heavy and light electron density-of-states effective mass ratio and mobility ratio are estimated to be $m_2^2/m_1^* = 3$ and $b \approx 0.16$, respectively.

156