

Механизм переноса заряда в тонких пленках твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

© Н.А. Абдуллаев*[¶], Н.М. Абдуллаев*, Х.В. Алигулиева*, А.М. Керимова*, К.М. Мустафаева*, И.Т. Мамедова*, Н.Т. Мамедов*, С.А. Немов**, П.О. Буланчук***

* Институт физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

*** Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Получена 18 июня 2012 г. Принята к печати 25 июня 2012 г.)

Исследованы электропроводность, эффект Холла и магнитосопротивление в тонких пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в широком интервале температур 2.5–300 К и в сильных магнитных полях вплоть до 8 Тл. Обнаружено, что, в то время как в объемных монокристаллах проводимость имеет „металлический“ характер, в тонких пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ проводимость „диэлектрического“ типа. Предложено, что при высоких температурах 100–300 К проводимость определяется в основном термоактивированными носителями заряда по протяженным состояниям зоны проводимости с энергией активации примерно равной 15 мэВ. При более низких температурах 2.5–70 К доминирует проводимость, обусловленная прыжками носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми. Из данных магнитосопротивления и электропроводности оценены радиус локализации, а также плотность локализованных состояний и средняя длина прыжка носителей заряда.

1. Введение

Развитие физики твердого тела, и особенно физики полупроводников, за последнее десятилетие в значительной степени связано с разработкой методов получения тонких пленок и исследованием их свойств. Не являются исключением в этом плане и пленки термоэлектрических соединений халькогенидов элементов V группы (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 и др.) и твердых растворов на их основе, полученных различными методами [1–3]. Практическая значимость этих исследований усиливается в связи с тем, что, согласно [4], устройства на основе тонких пленок Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 позволяют достичь существенного охлаждения до 32 К и прокачивания теплового потока до 700 Вт/см^2 . Локальное охлаждение или нагрев происходит приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в устройствах, созданных на основе объемных материалов.

Ясно, что в отличие от объемных кристаллов в пленках по мере уменьшения толщины пленок свойства их изменяются вследствие заметного вклада поверхностной проводимости носителей, адсорбции и диффузии примесей, поверхностных энергетических состояний. Существенно также влияние переходного слоя между пленкой и подложкой, неоднородности по толщине, обусловленной способом получения, и квантовых размерных эффектов при очень малых толщинах пленок. Необходимо учитывать также и качество полученной пленки, ее поликристалличность, наличие аморфных включений, многочисленных дефектов структуры и т.п.

Нами были получены и исследованы пленки твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Выбор именно такого

состава обусловлен тем, что имеющиеся в литературе данные [5,6] указывают на то, что в системе твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает состав $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез состава $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 800°C во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Пленки были получены методом „горячей стенки“ термическим испарением синтезированного вещества в вакууме 10^{-5} мм рт.ст. на стеклянные подложки. Температура подложки поддерживалась около 300°C . Толщина полученных пленок варьировалась в пределах 600–700 нм.

В предыдущей нашей работе [7] подробно описаны получение, структура и спектры КР активных фононов в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. В настоящей работе приводятся данные исследований электропроводности, магнитосопротивления и эффекта Холла в неотожженных образцах пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Температурные зависимости сопротивления исследовались в широкой области температур 2.5–300 К и в магнитных полях вплоть до 8 Тл. Измерения проводились стандартным четырехзондовым методом по селективной методике на частоте 20.5 Гц. Точечные контакты наносились при помощи серебряной пасты, омичность нанесенных контактов постоянно контролировалась.

[¶] E-mail: abnadir@mail.ru

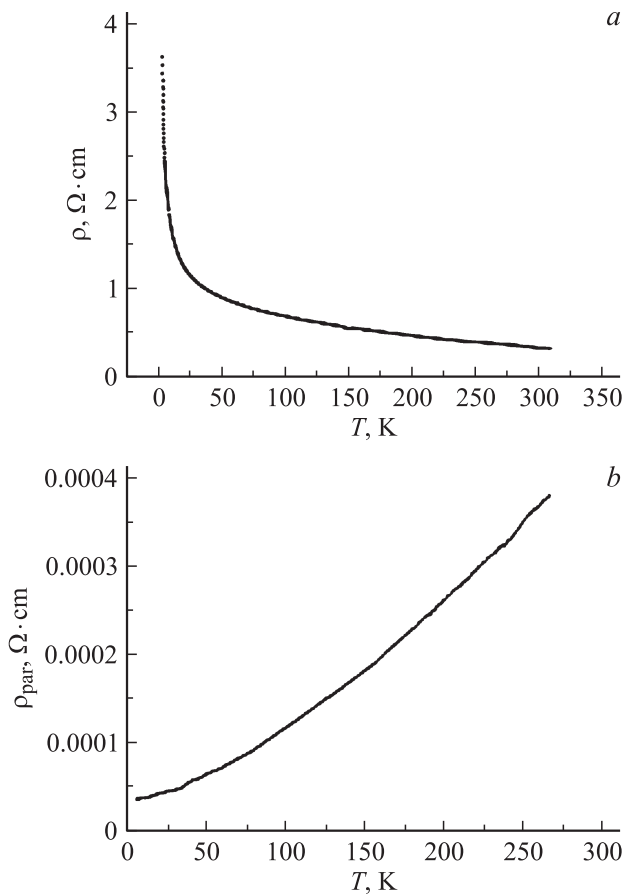


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (см. рис. *a*) и в объемных монокристаллах $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (см. рис. *b*).

На рис. 1, *a* приведена типичная температурная зависимость удельного сопротивления пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в области температур 2.5–300 К. Хорошо заметен „диэлектрический“ характер температурной зависимости сопротивления: с уменьшением температуры удельное сопротивление пленки экспоненциально увеличивается. Для сравнения далее на рис. 1, *b* приведена температурная зависимость удельного сопротивления в плоскости слоев $\rho_{\text{par}}(T)$ монокристаллических объемных образцов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Известно [8], что нелегированные монокристаллы, например, Bi_2Te_3 при синтезе из расплава стехиометрического состава уже изначально характеризуются наличием значительного количества собственных точечных дефектов структуры, обусловленных переходом атомов Bi в положения атомов Te и наоборот (так называемые антиструктурные дефекты), ведущих себя как акцепторы. А потому монокристаллы Bi_2Te_3 имеют всегда *p*-тип проводимости со значительной концентрацией дырок $p \approx 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такая большая концентрация дефектов формирует в запрещенной зоне значительное количество локальных состояний, образующих широкую примесную зону, перекрывающуюся с собственной зоной чистого кристалла. Поэтому

при исследованиях электропроводности объемных монокристаллов типа Bi_2Te_3 наблюдается типичный „металлический“ ход температурной зависимости сопротивления: с уменьшением температуры величина удельного сопротивления падает во всем температурном интервале, а при низких температурах выходит на плато [9].

Как видно из рис. 1, в пленках удельное сопротивление на три-четыре порядка выше, чем в объемных монокристаллах. Для того чтобы объяснить наблюдаемую термоактивационную проводимость в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, есть два варианта интерпретации полученных данных. Одним из них является так называемая „островковая“ проводимость, которая наблюдается практически во всех, даже в чисто металлических (медь, серебро, олово и т.д.), пленках при малых толщинах (обычно это десятки нанометров), когда коалесценция (срастание) зародышевых островков еще не произошла. В этом случае за термически активационную проводимость могут быть ответственны два механизма переноса заряда с одного островка на другой — термоэлектронная эмиссия и барьерное туннелирование.

В случае термоэлектронной эмиссии температурная зависимость проводимости должна иметь вид (формула Минна)

$$\sigma = \frac{BeT}{k_B} a \exp\left(-\frac{\phi - \gamma e^2/a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где B — постоянная, характерная для конкретной пленки, T — температура, e — абсолютная величина заряда электрона, k_B — постоянная Больцмана, a — расстояние между островками и ϕ — работа выхода электронов из массивного образца. Член $\gamma e^2/a$ представляет собой вклад сил изображения. Если расстояние a достаточно мало, то этот вклад составляет несколько электронвольт и разность $\phi - \gamma e^2/a$ может становиться весьма малой. В этом случае проводимость будет значительно выше.

В случае учета барьерного туннелирования температурная зависимость проводимости приобретает вид (соотношение Нейгебауэра и Уэбба)

$$\sigma = \frac{A\sqrt{2m\phi}}{h^2 d} a \exp\left(-\frac{4\pi l}{h} \sqrt{2m\phi}\right) B \exp\left(-\frac{e^2/\epsilon r}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где A и B — постоянные; ϕ — потенциальный барьер между островками, приближенно равный работе выхода электронов из массивного образца с учетом сил изображения; e — заряд электрона; m — эффективная масса электрона; ϵ — диэлектрическая проницаемость, величина которой практически находится в пределах между значениями диэлектрических проницаемостей вещества подложки и вакуума; r — средний линейный размер островка.

По нашему мнению, учитывая большие толщины исследованных пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (600–700 нм), более вероятен другой механизм переноса заряда при низких температурах. При напылении образуется сильно разупорядоченная поликристаллическая структура с различными размерами кристаллитов (на что указывают

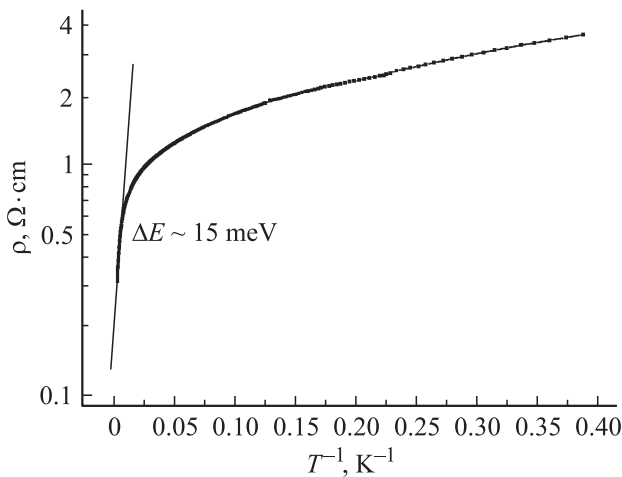


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в координатах Аррениуса.

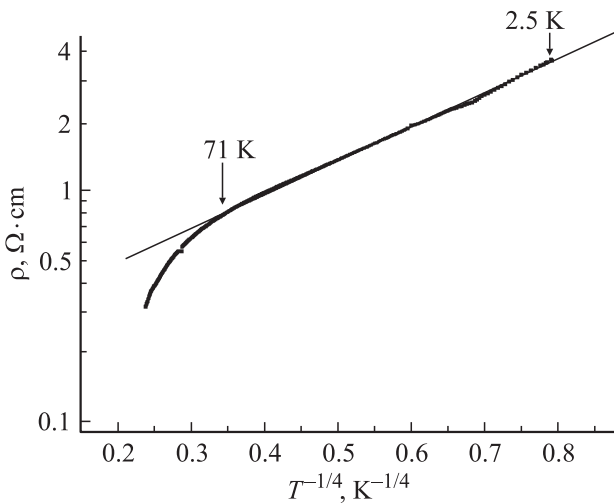


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в координатах Мотта.

данные рентгеновской дифракции и АСМ) [7]. Поскольку это не монокристаллическая пленка, концентрация антиструктурных дефектов не так велика, соответственно широкая примесная зона, создаваемая дефектными состояниями в запрещенной зоне, не перекрывает всю запрещенную зону и остается активационная щель. И потому пленка $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ „проявляет“ себя как узкозонный полупроводник. Из рис. 2 видно, что температурную зависимость удельного сопротивления можно разбить на два участка. Высокотемпературная часть 100–300 К хорошо аппроксимируется обычной экспоненциальной зависимостью с энергией активации носителей заряда ~ 15 мэВ.

Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ($T < 100$ К). На рис. 3 приведена температурная зависимость удельного сопротивления в координатах Мотта. Очевидно, что экспери-

ментальные точки хорошо спрямляются в приведенных координатах в широкой области температур 2.5–71 К. Это дает нам возможность предположить, что в указанной области температур перенос заряда в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае, как известно, электропроводность описывается известным соотношением Мотта [10]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}, \quad T_0 = \frac{\beta}{k_B g(\mu) a^3}. \quad (3)$$

Здесь $g(\mu)$ — плотность локализованных состояний на уровне Ферми, a — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, k_B — постоянная Больцмана, β — число, зависящее от размерности задачи.

По-видимому, быстрое вымораживание термоактивированных носителей заряда в разрешенной зоне при понижении температуры приводит к тому, что наступает момент, когда наибольшую роль в электропроводности начинают играть прыжки носителей заряда по отдельным локализованным состояниям без активации в разрешенную зону. Конечно, прыжковому механизму проводимости присуща чрезвычайно малая подвижность, поскольку прыжки носителей заряда осуществляются по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций соседних локализованных состояний. Однако прыжковая проводимость превосходит зонную, так как в прыжковой проводимости могут принимать участие все находящиеся на дефектах-донорах электроны (в $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ проводимость n -типа), а в зонной — только экспоненциально малое число электронов зоны проводимости.

Из данных рис. 3 и соотношений (3) можно определить $T_0 = 141$ К. Для того чтобы оценить плотность локализованных состояний на уровне Ферми $g(\mu)$

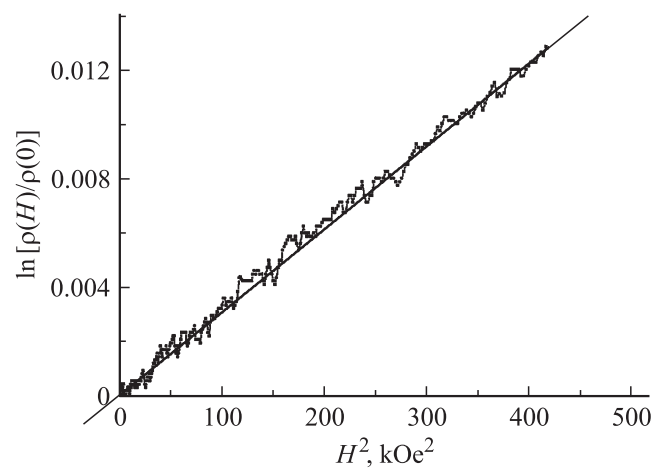


Рис. 4. Полевая зависимость магнитосопротивления в координатах $\ln[\rho(H)/\rho(0)] = f(H^2)$.

из (3), необходимо знание радиуса локализованных состояний a . Радиус локализованных состояний a можно вычислить из данных магнитосопротивления. На рис. 4 приведены данные исследований магнитосопротивления в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при температуре $T = 2.5$ К в интервале полей $0 < H < 20$ кЭ в координатах $\ln[\rho(H)/\rho(0)] = f(H^2)$. Обращает на себя внимание тот факт, что во всем исследованном интервале магнитных полей магнитосопротивление положительно и линейно растет по величине с увеличением магнитного поля в координатах $\ln[\rho(H)/\rho(0)] = f(H^2)$. Известно, что положительное магнитосопротивление вида $\ln[\rho(H)/\rho(0)] \propto H^2$ в области прыжковой проводимости может быть обусловлено эффектом сжатия волновой функции в магнитном поле [11], а сама зависимость $\rho(H, T)$ имеет вид [11]:

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = t_1 \frac{e^2 a^4 H^2}{c^2 \hbar^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/4}. \quad (4)$$

Здесь численный коэффициент $t_1 = 5/2016$.

Оценка радиуса локализации a по соотношению (4) дает для температуры $T = 2.5$ К величину $a = 120 \text{ \AA} = 12$ нм. Заметим, что это значение больше обычного и сопоставимо с размерами кристаллитов в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ [7]. Хотя в стандартной теории прыжковой проводимости радиус локализации представляет собой не зависящую от температуры характеристику локализованного состояния, возможно, что в силу каких-то, не учитываемых нами, коллективных эффектов радиус локализации оказывается функцией температуры. Как показано в [12], в этом случае уменьшение температуры от 16 до 4.2 К приводит к увеличению радиуса локализации $a(T)$ более чем в 1.5 раза. Оценки из (3) дают плотность локализованных состояний на уровне Ферми $g(\mu) \approx 8 \cdot 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$. Такое обилие локализованных состояний в запрещенной зоне свидетельствует о сильной разупорядоченной структуре полученных пленок. Воспользовавшись (5) можно оценить среднюю длину прыжков R носителей заряда по локализованным состояниям [11]:

$$\frac{R}{a} = \frac{3}{8} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}. \quad (5)$$

При температуре $T = 2.5$ К она оказывается примерно равной $R = 124 \text{ \AA}$.

3. Заключение

Методом „горячей стенки“ термическим испарением в вакууме получены тонкие пленки твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ на стеклянной подложке. Проведены исследования электропроводности, магнитосопротивления и эффекта Холла в полученных пленках. Выявлено, что в отличие от объемных материалов в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ толщинами примерно

600–700 нм электропроводность имеет активационный характер во всей исследованной области температур 2.5–300 К. При температуре $T = 2.5$ К концентрация носителей заряда, определенная из эффекта Холла, $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, и соответственно подвижность носителей заряда, $\mu \approx 20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, значительно меньше, чем в объемных материалах [9].

Из анализа полученных данных по температурной зависимости электропроводности следует, что при высоких температурах 100–300 К проводимость определяется в основном термоактивированными носителями заряда по протяженным состояниям зоны проводимости с энергией активации, примерно равной 15 мэВ. При более низких температурах 2.5–70 К доминирует проводимость, обусловленная прыжками носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми (прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка). Из зависимости сопротивления от величины магнитного поля оценены радиус локализации, а также плотность локализованных состояний и средняя длина прыжка носителей заряда.

Различие в механизмах переноса заряда в объемных материалах и в тонких пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, обусловленное различной степенью кристаллизации, и соответственно упорядоченностью структуры стимулирует проведение в будущем дополнительных экспериментов по изучению электропроводности пленок при различных толщинах пленок, а также при различных температурах отжига.

Авторы благодарны коллективу Лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований в сильных магнитных полях.

Исследования были проведены при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской республики в рамках пилотного проекта EIF-2010-1(1)-40/01-22.

Список литературы

- [1] X. Liu, D.J. Smith, J. Fan, Y.-H. Zhang, H. Cao, Y.P. Chen, J. Leiner, B.J. Kirby, M. Dobrovolska, J.K. Furduna. Appl. Phys. Lett., **99**, 171 903 (2011).
- [2] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J.B. Wang, M.S. Dresselhaus, Q. Xiong. Nano Lett., **11**, 2407 (2011).
- [3] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A.A. Balandin. Nano Lett., **10**, 1209 (2009).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. Nature, **413**, 597 (2001).
- [5] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ, **42**, 1985 (2000).
- [6] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшенай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43**, 1009 (2009).
- [7] Н.А. Абдуллаев, Н.М. Абдуллаев, А.М. Керимова, С.Ш. Кахраманов, А.И. Байрамов, Н. Miyamoto, К. Wakita, Н.Т. Мамедов, С.А. Немов. ФТП, **46**, 1163 (2012).

- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [9] Н.А. Абдуллаев, Н.М. Абдуллаев, Х.В. Алигулиева, Т.Г. Керимова, Г.С. Мехдиев, С.А. Немов. *ФТП*, **45**, 38 (2011).
- [10] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [11] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [12] А.А. Пронин, В.В. Глушков, М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Н.А. Самарин, С.В. Демишев. *ФТТ*, **49**, 1336 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

The mechanism of charge transfer in thin films $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ solid solutions

N.A. Abdullaev*, N.M. Abdullaev*, H.V. Aliguliyeva*, A.M. Kerimova*, K.M. Mustafayeva*, I.T. Mamedova*, N.T. Mamedov*, S.A. Nemov**, P.O. Bulanchuk***

* G.M. Abdullaev Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

** St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

*** Institute of Solid State Physics RAS,
142432 Chernogolovka, Moscow District, Russia

Abstract Electrical conductivity, Hall effect and magnetoresistance in thin films of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ in wide temperature range 2.5–300 K and in magnetic fields up to 8 T have been investigated. In contrast with bulky crystals, the obtained $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ films manifest dielectric rather than metallic type of electric conductivity. It is suggested that at high temperatures 100–300 K the conductivity is mainly determined by thermally activated carriers in extended states of the conduction band with activation energy approximately equal to 15 meV. At lower temperatures by 2.5–70 K the variable range hopping conductivity is dominated. From the data of the magnetoresistance and electrical conductivity evaluated the localization radius, the density of localized states and the average jump length of the charge carriers.