13. *Kastro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P.* Obnaruzhenie odnokratno ionizovannogo sostojanija dvuhelektronnyh tsentrov olova s otritsatel'noj korreljactsonnoj energiej v tverdyh rastvorah Pb1-xSnxS // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2006. T. 40. Vyp. 8. S. 927–929.

14. Kastro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P., Dobrodub A. A. Dvuhjelektronnye tsentry s otritsateľnoj korreljatsionnoj energiej v tverdyh rastvorah Pb1-xSnxS // Izvestija Rossijskogo gosudarstvennogo peda-gogicheskogo universiteta im. A.I. Gercena. Fizika. 2006. Vyp. 6(15). S. 120–131.

15. Nasredinov F. S., Nemov S. A., Masterov V. F., Seregin P. P. Messbauerovskie issledovanija dvuhjelektronnyh tsentrov olova s otritsatel'noj korreljatsionoj energiej v hal'kogenidah svintsa // Fizika tverdogo tela. 1999. T. 41. Vyp. 11. S. 1897–1917.

16. Nemov S. A., Seregin P. P., Kozhanova Ju. V., Seregin P. P. Dvuhjelektronnye tsentry olova, obrazujushchiesja v hal'kogenidah svintsa v rezul'tate jadernyh prevrashchenij // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2003. T. 37. Vyp. 12. S. 1414–1419

17. Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Huzhakulov Je. S. Statistikajelektronov v PbS s U-ysentrami // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2005. T. 39. Vyp. 3. S. 309–312.

18. Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Huzhakulov Je. S. Energeticheskie parametry dvuhjelektronnyh tsentrov olova v PbSe // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2005. T. 39. Vyp. 6. S. 669–672.

19. Nemov S. A., Kastro R. A., Alekseeva A. Ju., Seregin P. P., Dobrodub A. A. Dvuhjelektronnye tsentry s otritsatel'noj korreljatsionnoj energiej v tverdyh rastvorah Pb1-xSnxSe // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2006. T. 40. Vyp. 11. S. 1335–1337.

20. Nemov S. A., Seregin P. P., Irkaev S. M., Seregin N. P. Polozhenie primesnyh atomov mysh'jaka v reshetke PbTe // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2003. T. 37. № 3. S. 279–281.

21. Seregin P. P., Bordovskij G. A., Marchenko A. V. Messbaujerovskie U-minus-tsentry v poluprovodnikah i sverhprovodnikah. Identifikacija, svojstva i primenenija. Academic Publishing GmbH & Co. 2011. 297 s.

22. *Terukov E. I., Marchenko A. V., Zajceva A. V., Seregin P. P.* Dvuhjelektronnye centry germanija s otritsatel'noj korreljatsionnoj jenergiej v hal'kogenidah svinca // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2007. T. 41. Vyp.12. S. 1434–1439.

23. Anderson P. W. Model for electronic structure of amorphous semiconductors // Physical Review Letters. 1975. V. 34. № 15. P. 953–955.

24. *Bordovsky G., Marchenko A., Seregin P.* Mossbauer of Negative Tsenters in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012. 499 p.

25. Seregin N.P., Seregin P.P., Nemov S.A., Yanvareva A.Yu. Antistructural defects in lead chalcogenides // J. Phys.:Condens.Matter 2003. V.15. P. 7591–7597.

# В. А. Комаров, Д. Ю. Матвеев, И. И. Худякова, А. Н. Крушельницкий

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ТЕЛЛУРОМ

[Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. В рамках реализации Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011годы)» (грант № 2.1.1/9206) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт от 22 марта 2010 г. № 02.740.11.0544)]

Исследованы плёнки висмута, легированного теллуром, в количестве 0,005ат.% и 0,05ат.%, изготовленные методом дискретного термического напыления в вакууме на подложках из слюды (мусковит). Приведены результаты температурных зависимостей удельного сопротивления, магнетосопротивления, коэффициента Холла пленок висмута, легированного теллуром, толщиной от 100 до 700 нм в интервале температур 77–300 К и магнитных полей 0–0,65 Тл. Установлено проявление классического размерного эффекта в ограничении подвижности носителей заряда в пленках в области низких температур. В области температур 200–300 К преимущественным является рассеяние носителей заряда на фононах.

Ключевые слова: висмут, донорная примесь теллура, тонкие плёнки, удельное сопротивление, магнетосопротивление, эффект Холла, размерный эффект, механизмы рассеяния.

### V. Komarov, D. Matveev, I. Khudiakova, A. Krushelniskiy

### Transport Phenomena in Thin Films of Bismuth Doped with Tellurium

Thin films of bismuth doped with tellurium 0,005 atomic%, 0,05 atomic% have been studied. The films were produced by discrete vacuum deposition method onto mica substrate. The dependences of resistivity, magnetoresistance, Hall constant of bismuth films doped with tellurium with thickness range from 100 to 700 nm were examined in temperature range form 78 to 300 K and in magnetic field up to 0.65 T. It is found that in the films the classical size effect occurs in restriction of charge carriers' mobilities at low temperatures. At temperature range form 200-300 K charge carriers scatter mainly on phonons.

**Keywords:** bismuth, n-type impurity of tellurium, thin films, resistivity, magnetoresistance, Hall constant, the size effect, scattering mechanism.

В течение многих лет висмут представляет большой интерес для исследователей вследствие своих уникальных свойств [6]. В сравнении с типичными металлами электроны в висмуте имеют низкую концентрацию (~  $10^{23}$  м<sup>-3</sup>) и малую энергию Ферми (~ 25 мэВ). Вследствие небольшого фермиевского импульса вероятность фононного рассеяния носителей заряда при низких температурах мала и соответственно электроны в совершенных монокристаллах висмута имеют чрезвычайно большую длину свободного пробега (~ $10^3$  мкм при 4,2 K). Эти характерные свойства монокристаллического висмута приводят к большим величинам гальваномагнитных коэффициентов [6]. Наличие высокого магнетосопротивления [14] позволяет использовать объемные монокристаллы в качестве материалов для гальваномагнитных преобразователей сигналов.

Физические свойства пленок висмута широко исследованы [2; 11]. В настоящее время интерес к свойствам тонких пленок висмута заметно возрос [2] в связи с бурным развитием физики наносистем.

Из-за малой эффективной массы де-Бройлевская длина волны электронов велика (~40 нм), что создает условия для наблюдения не только классических, но и квантовых размерных эффектов в пленках висмута при гораздо большей толщине, чем в пленках большинства металлов [2; 11]. Вследствие высоких значений подвижности носителей заряда и термоэдс тонкие пленки [9] и нанопроволоки [7] висмута представляются перспективными для создания термоэлектрических преобразователей энергии [16–18]. Легирование висмута теллуром при малых концентрациях легирующей примеси приводит к увеличению термоэффективности ветви n-типа [8].

Исследование тонких плёнок позволяет также установить закономерности изменения свойств при переходе от объемных монокристаллов к низкоразмерным системам. Свойства таких систем напрямую зависят от их кристаллической структуры. Это определяет необходимость получения пленок висмута, легированного теллуром, со структурой, приближающейся к структуре объемного монокристалла [2; 15; 20].

Цель настоящей работы — получение пленок висмута, легированного теллуром, с наиболее совершенной структурой и исследование их гальваномагнитных свойств; на ос-

нове полученных экспериментальных результатов исследование зависимости подвижности носителей заряда в тонких пленках висмута от их толщины и концентрации легирующей примеси теллура. При исследовании явлений переноса в таких пленках можно получить дополнительную информацию о механизмах рассеяния электронов и проявлении классического размерного эффекта, обусловленного ограничением длины свободного пробега носителей заряда толщиной пленки.

### Технология изготовления тонких пленок



*Рис. 1.* Влияние температуры подложки и отжига на средний размер кристаллита плёнок Bi [1; 2]

#### экспериментальных результатов.

Изготовление плёнок висмута, легированного теллуром, в количестве 0,005 ат.% и 0,05 ат.%, производилось методом дискретного термического испарения в вакууме  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст [2; 13]. В качестве исходного материала использовался монокристалл висмута, легированного теллуром нужной концентрации, выращенный методом зонной перекристаллизации. Выбор слюды (мусковит) в качестве материла подложки обусловлен тем фактом, что слюда оказывает ориентирующее действие на кристаллическую структуру напыляемых пленок висмута. В результате этого

в получаемых пленках ось третьего порядка C<sub>3</sub> ориентирована перпендикулярно плоскости подложки, что значительно упрощает анализ и интерпретацию

В работах [1; 2] было показано, что пленки чистого висмута, полученные при температуре подложки 120–140 °С и подвергнутые отжигу при температуре около 240 °С в течение не менее 30 минут, состоят из кристаллитов наибольшего размера (рис. 1). В настоящей работе для изготовления плёнок висмута, легированного теллуром, были использованы указанные выше оптимальные технологические условия.

Структура поверхности полученных плёнок была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-Pro компании NT-MDT методом атомносиловой микроскопии (ACM) в полуконтактном режиме [1; 2]. Исследования показали, что полученные плёнки висмута, легированного теллуром, имеют блочную структуру с ориентацией оси  $C_3$  перпендикулярно плоскости подложки. В полученных плёнках средний размер кристаллитов D составлял от 1 мкм до 3 мкм, что несколько меньше, чем в плёнках чистого висмута, полученных при тех же условиях (рис. 2, а и 2, б) [10], но в то же время значительно больше толщины плёнок.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение малого количества примеси теллура не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру плёнок, но приводит к некоторому уменьшению размеров кристаллитов.

Измерение толщины исследуемых плёнок от 100 нм до 700 нм осуществлялось интерференционными методами. Толщина плёнок менее 100 нм измерялась с помощью атомно-силового микроскопа, так как интерференционный метод не обеспечивал необходимую точность.



*Рис. 2, а.* АСМ-изображение плёнки чистого висмута. Стрелками отмечены границы кристаллитов

*Рис. 2, б.* АСМ-изображение плёнки Bi (0,005ат.%Te)

Контроль концентрации легирующей примеси теллура в исследуемых плёнках производился с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом «ЛЮМАС-30».

# Экспериментальные результаты исследования электрических и гальваномагнитных свойств плёнок висмута, легированного теллуром

Измерение коэффициентов переноса производилось в интервале температур 77–300 К в магнитном поле до 0,65 Тл в стационарных условиях классическими методами [2; 10; 12]. Так как исследуемые плёнки имели кристаллографическую ориентацию, при которой ось С<sub>3</sub> перпендикулярна плоскости подложки, то измеряемые величины удельного сопротивления, коэффициента Холла, магнетосопротивления при  $\vec{B}$  //  $C_3$  соответствуют компонентам  $\rho_{11}$ ,  $R_{12,3}$ ,  $\rho_{11,33}$  монокристалла висмута.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости удельного сопротивления плёнок висмута различной толщины с содержанием теллура 0,005 ат.% и 0,05 ат.%. Для сравнения на обоих рисунках приведена температурная зависимость удельного сопротивления пленки чистого висмута.

Как видно из рис. 3, плёнки Bi (0,005 ат.% Te) имеют полупроводниковый ход сопротивления, характерный для тонких плёнок чистого висмута: с понижением температуры сопротивление пленок увеличивается. С ростом толщины пленки ее удельное сопротивление при температуре жидкого азота уменьшается.

Кривые  $\rho(T)$  пленок Bi (0,05 ат.% Te) в исследованном интервале температуры лежат ниже кривой  $\rho(T)$  пленки чистого висмута той же толщины, рис. 4. Рост удельного сопротивления с уменьшением толщины пленок обусловлен возрастанием ограничения длины свободного пробега носителей заряда, что соответствует проявлению классического размерного эффекта [3; 10; 12].

Следует отметить, что у плёнок Bi (0,005ат.% Te) минимум на зависимости  $\rho = f(T)$  смещен в область более высокой температуры по сравнению с плёнками чистого висмута такой же толщины [9; 12].



Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления плёнок Ві (0,005 ат.% Те) различной толщины и плёнки чистого Ві; D — средний размер кристаллитов



Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления плёнок Ві (0,05 ат.% Те) различной толщины и плёнки чистого Ві

Увеличение концентрации теллура в висмуте до 0,05ат.% приводит к переходу температурной зависимости удельного сопротивления пленок  $\rho = f(T)$  к характерной для металлов (рис. 4), при повышении температуры удельное сопротивление увеличивается [5; 10; 12].

Сравнение удельного сопротивления тонких плёнок Bi (0,05ат.% Te) с удельным сопротивлением монокристаллов висмута того же состава [5; 6] показывает, что удельное сопротивление плёнок Bi (0,05 ат.% Te) при комнатной температуре несколько больше, чем удельное сопротивление монокристаллов. При понижении температуры это различие нарастает.

На рис. 5–7 представлены температурные зависимости относительного магнетосопротивления  $\frac{\Delta \rho}{\rho}$  пленки висмута толщиной 0,3 мкм и пленок Bi (0,005 ат.% Te) и Bi (0,05 ат.% Te) различной толщины при значении магнитного поля 0,65 Tл ( $\vec{B}//C_3$ ). Как

видно из рис. 5, магнетосопротивление плёнок висмута, легированного теллуром, значительно меньше магнетосопротивления плёнки чистого висмута и убывает с увеличением степени легирования. Как и следовало ожидать, магнетосопротивление пленок легированного теллуром висмута убывает с уменьшением толщины (рис. 6 и 7).

Магнетосопротивление пленок легированного теллуром висмута возрастает при понижении температуры, переходя к насыщению в области низких температур. При увеличении толщины плёнок переход к насыщению смещается в область более низких температур [10].

Сравнение температурных зависимостей магнетосопротивления плёнок висмута с содержанием теллура 0,005 ат.% и 0,05 ат.%, представленных на рис. 5–7, показывает, что увеличение концентрации легирующей примеси теллура приводит к уменьшению магнетосопротивления.



Рис. 5. Зависимость магнетосопротивления от температуры плёнок чистого и легированного теллуром висмута толщиной 0,3–0,4 мкм при В = 0,65 Тл

Ранее было показано, что в монокристаллах нелегированного и легированного теллуром висмута в области фононного рассеяния подвижность носителей заряда изменяется обратно пропорционально их концентрации в широком интервале температур [5], что приводит к уменьшению подвижности носителей заряда и к магнетосопротивления уменьшению при увеличении концентрации легирующей примеси теллура в висмуте. Кроме того, увеличение концентрации легирующей примеси теллура приводит к росту количества дефектов структуры пленок [12] и соответственно к дополнительному по сравнению с монокристаллами ограничению подвижности носителей заряда, к увеличению удельного сопротивления и к уменьшению магнетосопротивления плёнок.



*Рис. 6.* Зависимость магнетосопротивления от температуры плёнок Bi (0,005 ат.% Te) различной толщины при B = 0,65 Тл



*Рис.* 7. Зависимость магнетосопротивления от температуры плёнок Bi (0,05 ат.% Te) различной толщины, при B = 0,65 Tл

На рис. 8 и 9 приведены температурные зависимости коэффициента Холла для пленок Ві (0,005 ат.% Те) и Ві (0,05 ат.% Те) различной толщины и плёнки чистого висмута в магнитном поле  $\vec{B} // C_3$  величиной 0,65 Тл. Коэффициент Холла для всех плёнок Ві (0,005 ат.% Те) при комнатной температуре имеет положительный знак. При понижении температуры в пленках толщиной более 0,14 мкм происходит сначала возрастание значения коэффициента Холла, а затем уменьшение и смена знака — на отрицательный. Температура смены знака зависит от толщины пленки и размеров кристаллитов. Для плёнок толщиной менее 0,14 мкм при понижении температуры смена знака коэффициента Холла



*Рис. 8.* Зависимость от температуры коэффициента Холла плёнок Bi (0,005 ат.% Те) различной толщины и плёнки чистого Bi при B = 0,65 Тл



*Рис. 9.* Зависимость от температуры коэффициента Холла плёнок Ві (0,05 ат.% Те) различной толщины и плёнки чистого Ві при В = 0,65 Тл

В монокристаллах висмута отношение компонент подвижности электронов u<sub>1</sub>:u<sub>2</sub>:u<sub>3</sub>=1.91:0.094:1 [4, с. 64], а подвижность дырок максимальна в тригональной плоскости [2]. Коэффициент Холла R<sub>12,3</sub> в монокристаллах висмута имеет отрицательный знак и малое значение, так как вклады электронов и дырок близки, и слабо возрастает по абсолютной величине при повышении температуры [6]. Это делает очень чувствительной данную компоненту коэффициента Холла к изменению свойств свободных носителей заряда.

В пленках висмута взаимодействие носителей заряда с поверхностью в основном ограничивает подвижность электронов, что уменьшает их вклад в гальваномагнитные коэффициенты и коэффициент Холла имеет положительный знак [2]. В пленках Ві (0,005 ат.% Те) толщиной менее 0,14 мкм преимущественное ограничение подвижности электронов также приводит к положительному знаку коэффициента Холла, что свидетельствует о преобладании вклада дырок. При увеличении толщины пленок ограничение подвижности электронов уменьшается, и коэффициент Холла в области низких температур становится отрицательным.

Как видно из рис. 9, в плёнках Bi (0,05 ат.% Te) коэффициент Холла во всем температурном интервале остаётся отрицательным. Причем с уменьшением толщины пленки и при понижении температуры значение коэффициента Холла увеличивается по абсолютной величине.

Из сравнения рис. 8 и 9 видно, что в плёнках легированного теллуром висмута при 77 К коэффициент Холла уменьшается по абсолютной величине при увеличении концентрации теллура.

Для пленок легированного теллуром висмута на основе полученных экспериментальных результатов по исследованию гальваномагнитных эффектов была рассчитана подвижность свободных носителей заряда. Расчеты проведены в приближении неизменности концентрации носителей заряда при переходе от объемного монокристалла к пленке.

Концентрация носителей заряда в легированном теллуром висмуте может быть рассчитана из значений концентрации введенной в образец примеси (N<sub>пр.</sub>):

$$n_e - n_p = \eta \cdot N_{npumecu}, \tag{1}$$

где n<sub>e</sub> — концентрация электронов, n<sub>p</sub> — концентрация дырок,  $\eta$  — коэффициент отдачи (для теллура в висмуте  $\eta = 0.7$  [4, с. 38]). Для установления связи концентрации и химического потенциала носителей заряда необходимо знание закона дисперсии. Ранее на основании исследования спектров плазменного отражения было установлено, что для описания закона дисперсии L — электронов в кристаллах висмута наиболее адекватной является модель Макклюра и Чоя [4; 6], которая при малых значениях химического потенциала соответствует модели Лэкса, а при его возрастании приближается к квадратичной модели [6].

По этой причине расчёт концентрации электронов Bi (0.005 ат.% Те) выполнялся для двух случаев: І — для квадратичного закона дисперсии, II — для закона дисперсии Лэкса [4]. Для квадратичного закона дисперсии концентрация электронов на один эллипсоид рас-

считывалась по формуле  $n_e = C_L T^{3/2} F_{1/2}(\mu_e)$ , где  $C_L = \frac{2(2m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} k^{3/2}$ . С учётом вклада трехэлектронных эллипсоидов —  $C_L^* = 3 \cdot C_L = 1, 28 \cdot 10^{14} \, \text{M}^{-3} K^{-1}$ . При использовании закона дисперсии Лэкса концентрация электронов с учётом вклада трехэлектронных эллипсоидов рассчитывалась по формуле  $n_e = C_L^* T^{3/2} \, {}^0 L_0^{3/2}(\mu_e \beta)$ , где

$${}^{0}L_{0}^{3/2} = \int_{0}^{\infty} \frac{e^{\varepsilon-\mu}}{\left(e^{\varepsilon-\mu}+1\right)^{2}} \cdot \left(\varepsilon^{2}\beta+\varepsilon\right)^{3/2} d\varepsilon,$$
 — интеграл Колодзейчика [19],

 $\varepsilon = \frac{E}{kT}; \mu = \frac{E_F}{kT}; \beta = \frac{kT}{E_g}; \quad C_L^* = 1,24 \cdot 10^{13} \, \text{м}^{-3} K^{-1}.$  Концентрация дырок рассчитывалась по

квадратичному закону дисперсии:  $n_p = C_T T^{3/2} F_{1/2} (\mu_p)$ , где  $C_T = 3,30 \cdot 10^{14} \, \text{m}^{-3} K^{-\frac{3}{2}}$ . В расчетах учитывалась зависимость перекрытия  $\Delta E$  валентной зоны с зоной проводимости и прямого энергетического зазора  $E_{gL}$  от температуры [4].

В таблице приведены результаты расчета положения уровней химического потенциала и концентрации электронов и дырок в Bi (0.005 ат. % Те) при различной температуре.

Уровень химического потенциала электронов  $\mu_e$  отсчитывается от дна L-зоны проводимости, уровень химического потенциала дырок  $\mu_p$  отсчитывается от потолка валентной T-зоны. I — квадратичный закон дисперсии для электронов, II — закон дисперсии Лэкса для электронов.

Для расчёта подвижности носителей заряда в пленках были использованы уравнения для компонентов коэффициентов переноса в слабом магнитном поле [2, с. 89], соответствующих коэффициентам переноса, измеряемым при данной кристаллографической ориентации пленок.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma_{11} = e[\frac{1}{2}n_e(u_1^- + u_2^-) + n_p u^+]$$
<sup>(2)</sup>

$$R = R_{12,3} = \frac{e}{\sigma_{11}^2} [n_e B_n u_1^- u_2^- - n_p B_p (u^+)^2].$$
(3)

Ι					II			
Т, К	μ <sub>e</sub>	μ <sub>e</sub>	ne	np	$\mu_{e}$	μ <sub>e</sub>	ne	np
77	6,5	-3,157	9,84	0,082	6,06	-0,338	10,9	1,15
100	5,0	-2,264	10,3	0,29	5,00	-0,409	11,5	1,60
123	4,14	-1,604	10,6	0,75	4,36	-0,184	12,4	2,60
150	3,5	-1,142	11,4	1,6	3,80	-0,113	13,6	3,76
173	3,14	-0,888	12,3	2,4	3,51	-0,018	14,9	5,026
200	2,89	-0,571	13,8	3,95	3,26	0,131	16,8	7,00
223	2,78	-0,347	15,4	5,63	3,07	0,221	18,7	8,80
250	2,74	-0,092	18,1	8,2	2,96	0,430	22,1	12,3
273	2,70	0,039	20,2	10,4	2,91	0,577	25,3	15,6
300	2,72	0,193	23,4	13,5	2,865	0,725	29,7	19,9

Результаты расчёта температурной зависимости значений приведённого уровня химического потенциала  $\mu_e$  и  $\mu_p$ , концентрации электронов  $n_e(10^{23} M^{-3})$  и дырок  $n_p(10^{23} M^{-3})$  в Bi (0,005 am.% Te)

$$\frac{\Delta\rho}{B^2} = \rho_{11,33} = -\rho_{11}^2 [en_p C_p u^{+3} + \frac{1}{2} en_e C_n u_1^{-} u_2^{-} (u_1^{-} + u_2^{-})] - \sigma_{11} (R_{12,3})^2, \qquad (4)$$

где  $B_n$ ,  $B_p$  — холл-факторы и  $C_n$ ,  $C_p$  — факторы магнетосопротивления,  $u^+$ ,  $u_1^-$ ,  $u_2^-$  — подвижности дырок и электронов в плоскости (111), e — заряд электрона. Для квадратичного закона дисперсии и времени релаксации, не зависящего от энергии, холл-факторы и факторы магнетосопротивления в первом приближении для легированного теллуром висмута равны единице, что упрощает расчет.

Расчет подвижностей производился с использованием экспериментальных значений приведенных выше коэффициентов переноса в слабом магнитном поле B = 0,2 Тл и значений концентрации носителей заряда, приведенных в таблице. С экспериментальными данными лучше согласуются результаты расчета с использованием квадратичной модели, что подтверждает справедливость выводов [6] о приближении закона дисперсии к квадратичном и увеличении значений химического потенциала.

Для Bi (0,05 ат.% Te) концентрация электронов не зависит от температуры и практически равна концентрации примеси теллура с учётом коэффициента отдачи, что свидетельствует о переходе вещества в однозонное состояние. В этом случае вкладом дырок в гальваномагнитные явления можно пренебречь и для расчёта подвижности использовать выражения (5; 6):

$$u_1^- = \frac{\sigma - \sigma \cdot \sqrt{1 - enR}}{en} \tag{5}$$

$$u_2^- = \frac{\sigma + \sigma \cdot \sqrt{1 - enR}}{en}.$$
 (6)

С использованием квадратичного закона дисперсии для электронов в рамках приведенных выше приближений рассчитаны подвижности свободных носителей заряда для пленок легированного теллуром висмута.

На рис. 10, 11 приведены зависимости усреднённой в тригональной плоскости подвижности электронов  $\left(\frac{u_1^- + u_2^-}{2}\right)$  от температуры (рис.10) и от обратной температуры (рис.

11) для плёнок Bi (0,05 ат.% Te) толщиной 0,2 мкм и 0,4 мкм. Из рис. 11 видно, что усреднённое значение подвижности электронов для плёнки толщиной 0,4 мкм в зависимости от обратной температуры изменяется линейно во всем исследованном интервале, что свидетельствует о преимущественном рассеянии носителей заряда на фононах.



*Рис. 10.* Температурная зависимость усреднённой подвижности электронов  $\left(\frac{u_1^- + u_2^-}{2}\right)$  для плёнок Bi(0,05ar.%Te) при B = 0,2 Tл

*Рис. 11.* Зависимость усреднённой подвижности электронов  $\left(\frac{u_1^- + u_2^-}{2}\right)$  для плёнок Bi (0,05 ат.% Te) от обратной температуры; B = 0,2 Тл

На рис. 12 представлена зависимость величины

ны  $\left(\frac{1}{p} \cdot \sqrt{\frac{\Delta \rho}{\lambda}}\right)$ , пропорциональной ус-

реднённому значению подвижностей носителей заряда, от температуры для плёнок Bi (0,005 ат.% Te) различной толщины и плёнки чистого висмута толщиной 0,3 мкм.







Из рис. 12 видно, что в тонких (d ≤ 0,42мкм) плёнках Ві (0,005 ат.% Те) при понижении температуры магнетосопротивление и усредненная подвижность носителей заряда возрастают, переходя к насыщению. Переход к насыщению и уменьшение величины магнетосопротивления при уменьшении толщины пленок обусловлены проявлением классического размерного эффекта, проявляющегося в ограничении длины свободного пробега носителей заряда, возрастающего при уменьшении толщины пленок. Для области температур выше 200 К преобладающим является фононное рассеяние носителей заряда.

Из рис. 10 и 12 можно заключить, что в плёнках легированного висмута, так же как и в объемных монокристаллах [5; 6], увеличение концентрации донорной примеси теллура приводит к значительному уменьшению подвижности электронов в исследуемом интервале температур.

На рис. 13 приведена зависимость рассчитанных по результатам измерения коэффициентов переноса пленок Ві (0,005ат.% Те) при 77 К значений усредненной в плоскости пленки обратной подвижности электронов от обратного значения толщины пленки  $\frac{2}{u_1^2 + u_2^2} = f\left(\frac{1}{d}\right)$ . Приведенная зависимость близка к линейной.

При экстраполяции зависимости  $\frac{2}{u_1^- + u_2^-} = f\left(\frac{1}{d}\right) \kappa \left(\frac{1}{d} \to 0\right)$ , что соответствует пе-

реходу к объёмному монокристаллу легированного теллуром висмута (рис. 13), получается значение, близкое к величине подвижности электронов в объёмном монокристалле висмута, легированного теллуром в количестве 0,005 ат.% [5; 6]. Линейное возрастание  $\frac{2}{u_1^- + u_2^-} = f\left(\frac{1}{d}\right)$  отражает вклад классического размерного эффекта в ограничение под-

вижности электронов в пленках легированного теллуром висмута.

Выводы

Удельное сопротивление пленок Bi (0,005 ат.% Te) увеличивается с понижением температуры, в отличие от плёнок Bi (0,05 ат.% Te), для которых температурная зависимость удельного сопротивления является характерной для металлов.

Увеличение концентрации легирующей примеси теллура и уменьшение толщины плёнок легированного висмута приводит к уменьшению магнетосопротивления во всем температурном интервале, что указывает на уменьшение подвижности электронов.

В плёнках висмута с содержанием теллура 0,005 ат.%, малой толщины, коэффициент Холла принимает положительные значения, что свидетельствует о заметном вкладе Тдырок валентной зоны в гальваномагнитные эффекты.

В плёнках висмута с содержанием теллура 0,05 ат.% в явлениях переноса участвуют только L-электроны зоны проводимости. Коэффициент Холла принимает отрицательные значения, а его величина слабо изменяется во всём исследованном интервале температур.

В пленках висмута, легированного теллуром, в эффектах переноса при понижении температуры и уменьшении вклада фононного рассеяния классический размерный эффект проявляется в ограничении подвижности носителей заряда, возрастающем при уменьшении толщины плёнок.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабов В. М., Демидов Е. В., Комаров В. А., Климантов М. М., Матвеев Д. Ю., Слепнев С. В., Усынин Е. В., Христич Е. Е., Константинов Е. В. Особенности структуры плёнок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. СПб., 2009. № 95. С. 105–120.

2. Грабов В. М., Комаров В. А., Демидов Е. В. Гальваномагнитные и термоэлектрические явления в тонких плёнках висмута и сплавов висмут — сурьма: Монография. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2011. 124 с.

3. Грабов В. М., Комаров В. А., Демидов Е. В., Климантов М. М. Явления переноса в монокристаллических пленках висмута // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. СПб., 2010. № 122. С. 22–31.

4. Грабов В. М., Комаров В. А., Худякова И. И., Яковлева Т. А. Физика полуметаллов и низкоразмерных структур на их основе. СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2010. 254 с.

5. Грабов В. М., Парахин А. С., Багулин Л. С., Урюпин О. Н. Общая закономерность, определяющая величину, температурную и концентрационную зависимость удельного сопротивления кристаллов типа висмута // Известия РГПУ им.А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. СПб., 2006. № 6 (15). С. 86–100.

6. *Иванов Г. А., Грабов В. М.* Физические свойства кристаллов типа висмута. // ФТП. 1995. Т. 29. №. 5/6. С. 1040–1050.

7. Иванов Ю. В., Урюпин О. Н., Ведерников М. В., Кумзеров Ю. А., Фокин А. В. Термоэдс наноструктур висмута в асбесте и пористом стекле // Термоэлектрики и их применения: Доклады XI Межгосударственного семинара. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2008. С. 44–47.

8. Каганов М. И., Недорезов С. С., Рустамова А. М. // ФТТ. 1971. Т. 12. С. 1820.

9. Комаров В. А., Демидов Е. В., Климантов М. М., Пылина С. Н., Логунцова М. М. Явления переноса и структура поверхности пленок висмута // Термоэлектрики и их применения: Доклады Х Межгосударственного семинара (ноябрь 2006 г.). СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2006. С. 114–119.

10. Комаров В. А., Матвеев Д. Ю., Слепнев С. В., Басов А. В., Константинов Е. В. Структура и явления переноса в пленках висмута, легированных донорными и акцепторными примесями // Термоэлектрики и их применения: Доклады XII Межгосударственного семинара. СПб.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2011.С. 350–356.

11. Комник Ю. Ф. Физика металлических плёнок. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.

12. *Матвеев Д. Ю., Христич Е. Е.* Электрические свойства плёнок висмута и висмута, легированного теллуром: Сборник трудов конференции молодых учёных № 3 (оптоинформатика, наносистемы и теплотехника). СПб.: СПбГУ ИТМО, 2009. С. 75–81.

13. Минайчев В. Е. Нанесение плёнок в вакууме // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 6. М.: Высшая школа, 1989. С. 27–38.

14. Bompadre S. G., Biagini C., Maslov D. and Hebard A. F. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2001. 64(7). P. 073103/1.

15. Cho S., Kim Y., Freeman A. J., Wong G. K. L., Ketterson J. B., Olafsen L. J., Vurgaftman I., Meyer J. R. and Hoffman C. A. Applied Physics Letters, 2001. 79(22). P. 3651.

16. *Heremans J. P.* Low-Dimensional Thermoelectricity // Acta physica Polonica A. 2005. V. 108. № 4. P. 609–634.

17. *Hicks L. D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S.* Experimental study of the effect of quantumwell structures on the thermoelectric figure of merit // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 1996. V. 53 (16). P. R10493–R10496.

18. *Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M. S.* Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 2000. V. 62 (7). P. 4610–4623.

19. Kolodziejczak J., Kukotynski S. Physica Status Solidi. 1964.V. 5. P. 145.

20. Yang F. Y., Kai Liu C., and Searson P. C. Physical Review Letters. 1999. 82(16). P. 3328.

### REFERENCES

1. Grabov V. M., Demidov E. V., Komarov V. A., Klimantov M. M., Matveev D. Jz., Slepnev S. V., Usynin E. V., Hristich E. E., Konstantinov E. V. Osobennosti struktury pljonok vismuta, poluchennyh metodom termicheskogo isparenija v vakuume // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. SPb., 2009. № 95. S. 105–120.

2. *Grabov V. M., Komarov V. A., Demidov E. V.* Gal'vanomagnitnye i termoelektricheskie javlenija v tonkih pljonkah vismuta i splavov vismut-sur'ma: Monografija. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2011. 124 s.

3. Grabov V. M., Komarov V. A., Demidov E. V., Klimantov M. M. Javlenija perenosa v monokristallicheskih plenkah vismuta // Izvestija RGPU im. A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal. SPb. 2010. № 122. S. 22–31.

4. *Grabov V. M., Komarov V. A., Hudjakova I. I., Jakovleva T. A.* Fizika polumetallov i nizkorazmernyh struktur na ih osnove. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gertsena, 2010. 254 s.

5. Grabov V. M., Parahin A. S., Bagulin L. S., Urjupin O. N. Obshchaja zakonomernosť, opredeljajushchaja velichinu, temperaturnuju i kontsentratsionnuju zavisimosť udeľnogo soprotivlenija kristallov tipa vismuta // Izvestija RGPU im.A. I. Gertsena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. SPb., 2006.  $\mathbb{N}$  6(15). S. 86–100.

6. Ivanov G. A., Grabov V. M. Fizicheskie svojstva kristallov tipa vismuta // FTP. 1995. T. 29. № 5/6. S. 1040–1050.

7. Ivanov Ju. V., Urjupin O. N., Vedernikov M. V., Kumzerov Ju. A., Fokin A. V. Termojeds nanostruktur vismuta v asbeste i poristom stekle // Termojelektriki i ih primenenija: Doklady XI Mezhgosudarstvennogo seminara. SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2008. S. 44–47.

8. Kaganov M. I., Nedorezov S. S. Rustamova A. M. // FTT. 1971. T.12. S. 1820.

9. Komarov V. A., Demidov E. V., Klimantov M. M., Pylina S. N., Loguntsova M. M. Javlenija perenosai struktura poverhnosti plenok vismuta // Termoelektriki i ih primenenija: Doklady X Mezhgosudarstvennogo seminara (nojabr' 2006 g.). SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2006. S. 114–119.

10. Komarov V. A., Matveev D. Ju., Slepnev S. V., Basov A. V., Konstantinov E. V. Struktura i javlenija perenosa v plenkah vismuta, legirovannyh donornymi i aktseptornymi primesjami // Termoelektriki i ih primenenija: Doklady XII Mezhgosudarstvennogo seminara. SPb.: FTI im. A. F. Ioffe RAN, 2011.S. 350–356.

11. Komnik Ju. F. Fizika metallicheskih pljonok. M.: Atomizdat, 1979. 264 s.

12. *Matveev D. Ju., Hristich E. E.* Elektricheskie svojstva pljonok vismuta i vismuta, legirovannogo tellurom // Sbornik trudov konferentsii molodyh uchjonyh.  $N_{2}$  3 (optoinformatika, nanosistemy i teplotehnika). SPb.: SPbGU ITMO, 2009. S. 75–81.

13. *Minajchev V. E.* Nanesenie pljonok v vakuume // Tehnologija poluprovodnikovyh priborov i izdelij mikroelektroniki. Kn. 6. M.: Vysshaja shkola, 1989. S. 27–38.

14. Bompadre S. G., Biagini C. Maslov D., and Hebard A. F. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2001. 64(7). P. 073103/1.

15. Cho S., Kim Y., Freeman A. J., Wong G. K. L., Ketterson J. B., Olafsen L. J., Vurgaftman I., Meyer J. R. and Hoffman C. A. Applied Physics Letters, 2001. 79(22). P. 3651.

16. *Heremans J. P.* Low-Dimensional Thermoelectricity // Acta physica Polonica A. 2005. V. 108. № 4. P. 609–634.

17. *Hicks L. D., Harman T. C., Sun X., Dresselhaus M. S.* Experimental study of the effect of quantumwell structures on the thermoelectric figure of merit // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 1996. V. 53(16). P. R10493–R10496.

18. *Lin Y.-M., Sun X., Dresselhaus M. S.* Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires // Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics. 2000. V. 62 (7). P. 4610–4623.

19. Kolodziejczak J., Kukotynski S. Physica Status Solidi. 1964. V. 5. P. 145.

20. Yan F. Y., Kai Liu C., and Searson P. C. Physical Review Letters 1999. 82(16). P. 3328.

# Л. А. Набиуллина, Е. Б. Шадрин

# МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ BI<sub>12</sub>SIO<sub>20</sub>:FE

Исследован электронный парамагнитный резонанс монокристаллов BSO, легированных ионами Fe. Установлено, что интенсивность сигнала ЭПР линейно растет при увеличении степени легирования. Показано, что финальным состоянием иона  $Fe^{3+}$  при его оптической перезарядке является двухвалентное ( $Fe^{2+}$ ), а не четырехвалентное ( $Fe^{4+}$ ) состояние. Предложена непротиворечивая качественная квантовомеханическая модель процессов, протекающих в монокристаллах BSO: Fe при оптической перезарядке примесных центров.

Ключевые слова: силлениты, электронный парамагнитный резонанс, оптическая перезарядка.

L. Nabiullina, E. Shadrin

## Magnetic Resonance Properties of Single Crystals Bi12SiO20:Fe

The electron paramagnetic resonance of single crystals BSO doped ions Fe have been researched. It is established that the intensity of the EPR signal goes up linearly with the increase of alloying degree. It is shown that the final state of ion  $Fe^{3^+}$  at the moment of its optical recharge is not a tetravalent ( $Fe^{4^+}$ ) state but a divalent one. A consistent quality quantummechanical model of the processes proceeding in single crystals BSO:Fe during the optical recharge of admixtures centre is suggested.

Keywords: sillenites, electron paramagnetic resonance, optical recharge.

Силлениты являются нецентросимметричными оксидами вида  $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$  и относятся к пространственной группе *I*23 [10; 11]. К настоящему моменту синтезировано более 60 соединений типа силленита  $Bi_2O_3M_xO_v$  с катионами  $M^{n+}$ , а также их многочисленные твердые растворы. В полностью стехиометрических силленитах металл M четырехвалентен, а кислородная подрешетка полностью связана с подрешетками металлов (X = 1,  $\delta$  = 0). Важной особенностью структуры силленита является наличие неподеленной электронной пары