

© 1999р. А.В. Заслонкін, В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк,
І.В. Мінтянський, П.І. Савицький

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕЛЕНІДУ ВІСМУТУ, ЛЕГОВАНОГО МІДДЮ

У діапазоні 80÷400 К досліджено електричні властивості шаруватих монокристалів Bi_2Se_3 , легованих міддю, та вплив на них термообробки у вакуумі. Отримане високотемпературне зростання R_H та особливості в залежності $\mu_{\perp C}(T)$ пояснені участю у явищах переносу двох типів носіїв з різними рухливостями. Зафіксовано зростання періоду ґратки c (перпендикулярно до шарів) при легуванні, а зміна концентрації вільних електронів при відпалі пов'язується зі збільшенням кількості вакансій селену. Для кейнівського закону дисперсії проведено зіставлення теорії та експерименту, визначено положення рівня Фермі і ефективну масу густини станів.

Electrical properties of Bi_2Se_3 layered single crystals doped with copper and their changes after annealing in vacuum are investigated in the range from 80 to 400 K. The observed high-temperature increase of R_H as well as the peculiarities in the measured $\mu_{\perp C}(T)$ dependencies are explained by the participation in transport phenomena of two kinds of carriers with different mobility's. The increase of the lattice parameter c (across to the layers) due to doping with copper is established. The change of free electron concentration after annealing is proposed to be due to the increase of the amount of selenium vacancies. The comparison of the experimental data to theoretical calculations is carried out on the base of the Kane dispersion law. The location of the Fermi level and the effective density-of-states mass are determined.

Селенід вісмуту належить до матеріалів з шаруватою кристалічною структурою, що характеризуються сильним виродженням електронного газу. У порівнянні з Bi_2Te_3 його електронні властивості досліджені значно менше. Це пояснюється як складністю отримання досконалих монокристалів Bi_2Se_3 , так і нижчими параметрами як речовини для термоелектричних перетворювачів. В останні роки основна частина наукових робіт по властивостях селеніду вісмуту виконана групою чеських (J.Horak, P.Lostak) та німецьких (M.Stordeur і ін.) вчених [1-5]. Ними вивчена природа точкових дефектів матеріалу при легуванні домішками Cd, Pb, Ga, Fe, Ge, Sn, непараболічність основних енергетичних зон та анізотропія ефективних мас. Основну частину експериментальних досліджень складають оптичні виміри: спектри відбивання та пропускання в інфрачервоній області. За винятком роботи [4], систематичного вивчення впливу домішок на температурні залежності кінетичних параметрів не проводилось.

Перспективним є використання селеніду вісмуту як активного катодного матеріалу для ви-

сокоенергетичних джерел струму з літєвим анодом [6]. Це стимулює необхідність отримання кристалів з високими значеннями концентрації вільних носіїв та електропровідності. Для монокристалів Bi_2Se_3 з домішками Cu, Ge, вирощених методом Бріджмена, нами у діапазоні 80÷400 К досліджувалися електричні властивості: коефіцієнт Холла $R_H(\vec{B} \parallel \vec{C})$, електропровідність вздовж $\sigma_{\perp C}$ та перпендикулярно $\sigma_{\parallel C}$ до шарів, холлівська рухливість $\mu_{\perp C}$, а також вплив на них різних умов термообробки у вакуумі. Для отримання зразків з різними концентраціями вивчалось також відхилення від стехіометрії вихідного розплаву при вирощуванні.

Типові розміри зразків для вимірів $\sigma_{\perp C}$, R_H і $\mu_{\perp C}$ складали $11 \times 2,5 \times 0,75$ мм³. Експерименти проводилися для зразків у формі прямокутних паралелепіпедів при стандартній геометрії контактів на постійному струмі та магнітному полі. Для вимірювання $\sigma_{\parallel C}$ використовувався чотиризондовий метод з контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них використовувалися як струмові, а два інших – як потенціальні.

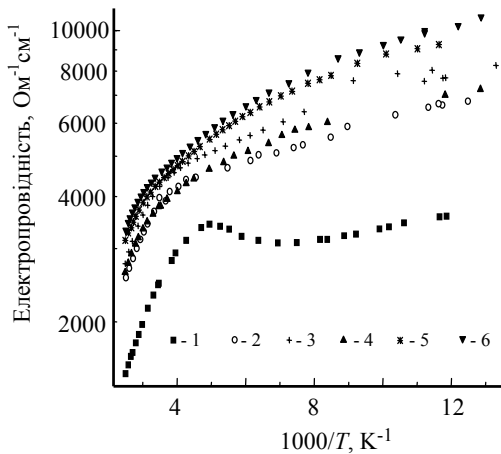


Рис.1. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів для зразків $\text{Bi}_2\text{Se}_3<1\%\text{Cu}>$ – без відпалу (1) та поетапно відпалених у вакуумі: $T_1=673\text{K}$, $\Delta t=40$ год. (2), $T_2=673\text{K}$, $\Delta t=74$ год. (4), $T_3=823\text{K}$, $\Delta t=40$ год. (3); зразку $\text{Bi}_2\text{Se}_3<1\%\text{Cu}+1,894\%\text{Bi}>$ (5) і зразку $\text{Bi}_2\text{Se}_3<0,5\%\text{Ge}+0,5\%\text{Cu}>$ (6).

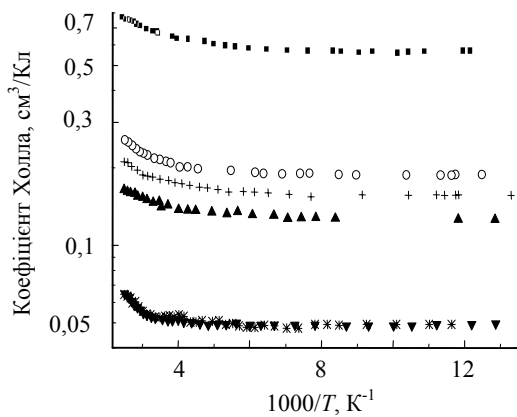


Рис.2. Температурні залежності коефіцієнта Холла для зразків селеніду вісмуту (нумерація кривих як на рис.1).

Типові температурні зміни вимірних параметрів представлені на рис.1-3, а значення n та μ для різних зразків при $T=80, 293, 400\text{K}$ узагальнені у таблиці 1. Залежність коефіцієнта Холла для $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3<1\text{ мас.}\%\text{Cu}>$ містить горизонтальну ділянку при $80 \leq T \leq 120\text{-}130\text{K}$ та область зростання R_H з температурою. При $T>250\text{K}$ рухливість $\mu_{\perp C}$ пропорційна T^{-1} . Вклад домішкового розсіяння не є визначальним навіть при азотних температурах, в околі яких $\mu_{\perp C}$ також понижується при зростанні температури, але з меншим температурним нахилом.

При $T=208\text{-}222\text{K}$ зафіксовано виражений максимум для рухливості вздовж шарів. Анізотропія електропровідності для найбільш якісних кристалів незначно змінюється з температурою, а при $T=80\text{K}$ $\sigma_{\parallel C}$ навіть перевищує $\sigma_{\perp C}$ на 20-40%.

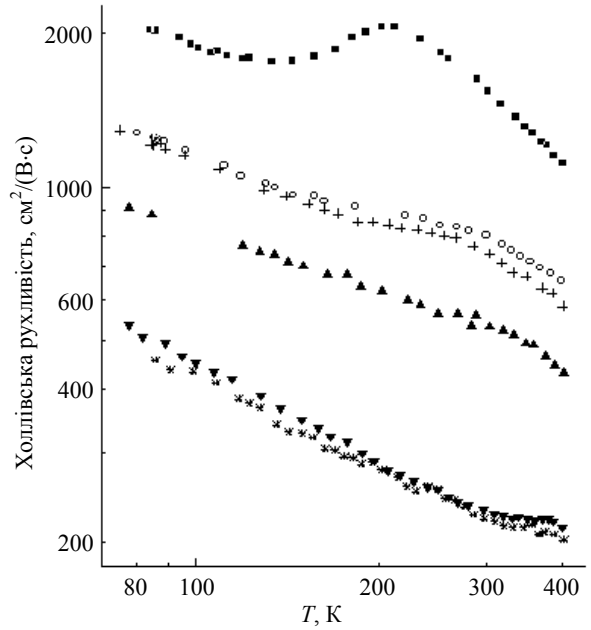


Рис.3. Температурні залежності рухливості вздовж шарів для зразків селеніду вісмуту (нумерація кривих як на рис.1).

Отримані результати можна пояснити на основі моделі, що враховує участь у явищах переносу двох типів носіїв з концентраціями n_1 та n_2 з різними рухливостями μ_1, μ_2 . Тоді при високих температурах зростання R_H є наслідком перерозподілу носіїв різних типів, а величина $R_H \sigma_{\perp C}$ в області максимуму – ефективна рухливість:

$$R\sigma = \frac{n_1 \mu_1^2 + n_2 \mu_2^2}{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2} \quad (1)$$

При високих температурах зміна $\mu_{\perp C}(T)$ пояснюється розсіянням електронів на акустичних фонових при сильному виродженні.

Проведено рентгенівські дослідження зразків Bi_2Se_3 з домішкою міді та без неї. Оскільки шаруваті структури дають слабкі дифракційні рефлекси для $\theta_B > 45^\circ$, а також для одночасного контролю періодів ґратки a і c , використано фокусуючий метод оберненої зйомки. Вона проводилася у Cu -випромінюванні, а як еталон застосовано мідь високої чистоти. Для зняття мікронапруг кристали попередньо відпалювались у вакуумі при 400°C протягом 48 годин. У таблиці 2 наведені значення розрахованих і експериментальних дифракційних кутів Bi_2Se_3 у області $\theta_B = 70 \div 80^\circ$, одержаних із розшифрованих рентгенограм.

Визначення періодів ґратки виконано на основі вимірів дифракційних кутів рефлексів (41.0) і (00.36). Їх величини для кристалів різного складу наведені у таблиці 3.

Таблиця 1. Електричні параметри монокристалів Bi_2Se_3 .

№ зр.	Матеріал	Номер та режим відпалу	80 К		293 К		400 К	
			$n \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$n \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,10	2080	0,946	1581	0,841	1115
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 45 год.)	3,32	1283	2,93	812	2,43	653
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	2(673К, 74 год.)	3,98	1250	3,44	753	2,94	585
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	3(823К, 40 год.)	4,96	910	4,36	532	3,81	433
2	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,60	1870	1,37	1412	1,17	1005
3	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,68	1800	1,44	1310	1,27	910
3	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 74 год.)	3,66	1212	3,20	736	2,71	589
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,48	1925	1,27	1347	1,20	910
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 74 год.)	4,13	1234	3,64	758	3,13	584
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	2(823К, 74 год.)	5,36	900	4,73	515	4,06	427
9	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,53	1958	1,33	1390	1,19	1002
10	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	–	12,8	533	12,0	233	9,63	213
10	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	1(573К, 42 год.)	11,4	533	10,4	252	9,36	235
11	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	–	12,6	587	11,4	274	9,83	231

Таблиця 2. Параметри дифракційних кутів у селеніді вісмуту.

hkl	(31.20)	(11.33)	(10.35)	(00.36)	(32.10)	(41.0)
$\theta_{\text{екс}}$, град.	70,642	74,32	75,004	75,62	77,03	80,027
$\theta_{\text{розрах}}$, град.	70,638	74,33	75,01	75,62	77,08	80,027

Таблиця 3. Параметри кристалічної ґратки Bi_2Se_3 .

Домішка	a , Å	c , Å
–	$4,1383 \pm 0,0002$	$28,626 \pm 0,001$
1 мас.% Cu	$4,1382 \pm 0,0002$	$28,650 \pm 0,003$
2 мас.% Cu	$4,1386 \pm 0,0002$	$28,645 \pm 0,003$

Проведено також виміри періоду c монокристалу Bi_2Se_3 методом Бонда на двокристалльному спектрометрі. Значення c , одержані двома різними методами, у межах похибки експериментів збігаються. Отже, атоми міді, входячи в елементарну комірку Bi_2Se_3 , не змінюють її період a і збільшують період c .

Установлено, що при зростанні температури термообробки $\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1 \text{ мас.} \% \text{Cu} >$ у вакуумі від 573 до 823 К істотно збільшується концентрація вільних електронів, понижується як значення рухливості, так і коефіцієнт α ($\mu \approx T^{-\alpha}$) її високо-температурного нахилу (рис.1-3, таблиця 1). Вираженого максимуму на кривій $\mu_{\perp C}(T)$ не виявлено, але є особливість при $T=220-240\text{К}$. Спостережані зміни концентрації вільних носіїв природно пов'язати зі збільшенням числа вакансій селену при відпалі. Це погоджується з тим уста-

новленим фактом, що провідність Bi_2Se_3 – електронна, внаслідок відхилення від стехіометрії у сторону нижчого вмісту селену. Пониження $\mu_{\perp C}$ внаслідок термообробки в значній мірі пов'язане з концентраційною залежністю ефективної маси.

Кристали $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Cu} + 0,5\% \text{Ge} >$, вирошені при введенні домішок до стехіометричної кількості основних компонент, демонструють високий ступінь досконалості структури і дуже легко розшаровуються. Виміри ефекту Холла показали, що вони є сильно виродженими матеріалами з $n=(1,1-1,2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ та $\mu_{\perp C}=(230-280) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $T=293 \text{ К}$. В області $T > 160 \text{ К}$ коефіцієнт Холла для них теж зростає з температурою, а зміна холлівської рухливості у всьому діапазоні може бути представлена як $\mu_{\perp C} \sim T^{-0,65}$. На відміну від $\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1 \text{ мас.} \% \text{Cu} >$, термічний відпал у вакуумі цих зразків приводить до збільшення R_H і $\mu_{\perp C}$ (таблиця 1). Подібні результати одержані також для кристалів $\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1 \text{ мас.} \% \text{Cu} + 1,894 \text{ мас.} \% \text{Bi} >$. Введення до складу сполуки надстехіометричного вісмуту, зокрема, понижує показник α зміни рухливості до $\alpha=0,53$, а концентрація $n \approx 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T=293\text{К}$.

Змінюючи концентрацію вільних носіїв для вироджених напівпровідників, можна зсувати рівень Фермі по зоні і в такий спосіб вивчати її структуру. Для досліджених кристалів з різними значеннями n нами проведено зіставлення теорії з експериментом, використовуючи закон дисперсії Кейна. Залежність концентрації вільних носіїв від рівня Фермі визначалася зі співвідношення для загального непараболічного випадку у неявному вигляді [7]:

$$n = \left(\frac{2m_{d0}k_0T}{3\pi^2\hbar^3} \right)^{3/2} I_{3/2,0}^0(\eta, \beta), \quad (2)$$

де $m_{d0} = (m_{\perp 0}^2 \cdot m_{\parallel 0})^{1/3}$ – ефективна маса густини станів на дні зони провідності, $\eta = \varepsilon_F / (k_0T)$ – приведений хімпотенціал, $\beta = k_0T / E_g$ – параметр,

що характеризує непараболічність зони, а $I_{3/2,0}^0$ – двопараметричний інтеграл Фермі. Виконавши обрахунки інтегралу

$$I_{3/2,0}^0 = \int_0^\infty \frac{e^{x-\eta}}{(1+e^{x-\eta})^2} (x+\beta x^2)^{3/2} dx \quad (3)$$

при $T=293$ К, $E_g=0,115$ еВ, $m_{d0}=0,16m_0$, де змінна інтегрування $x=\varepsilon/k_0T$, визначено значення η , ε_F і знайдено m_d/m_0 із рівняння (4). Розраховані дані наведено у таблиці 4.

$$\frac{m_d/m_0}{1-m_d/m_0} = \frac{m_{d0}/m_0}{1-m_{d0}/m_0} \times \left[1 + 2 \frac{\hbar^2}{E_g m_{d0}} \left(1 - \frac{m_{d0}}{m_0} \right) (3\pi^2 n)^{2/3} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Таблиця 4. Розраховані параметри для зразків селеніду вісмуту.

№ зр.	Матеріал	Номер та режим відпалу	$n \cdot 10^{-19}$, см^{-3}	$I_{3/2,0}^0(\eta, \beta)$	η	ε_F , меВ	m_d/m_0
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	0,948	8,113	1,789	45,2	0,275
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 45 год.)	2,93	25,13	3,846	97,1	0,340
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	2(673К, 74 год.)	3,44	29,50	4,197	106,0	0,351
1	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	3(823К, 40 год.)	4,36	37,39	4,751	119,9	0,367
2	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,37	11,75	2,392	60,4	0,295
3	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,44	12,35	2,477	62,5	0,297
3	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 74 год.)	3,20	27,44	4,036	101,9	0,346
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,27	10,89	2,263	57,1	0,291
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	1(673К, 74 год.)	3,64	31,22	4,326	109,2	0,355
4	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	2(823К, 74 год.)	4,73	40,56	4,951	125,0	0,372
9	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 1\% \text{Cu} >$	–	1,33	11,41	2,342	59,1	0,293
10	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	–	12,0	102,9	7,650	193,2	0,441
10	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	1(573К, 42 год.)	10,4	89,19	7,181	181,3	0,430
11	$\text{Bi}_2\text{Se}_3 < 0,5\% \text{Ge} + 0,5\% \text{Cu} >$	–	11,4	97,77	7,480	188,9	0,437

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Karamazov S., Horak J., Navratil J., Lostak P. Characterization of Bi_2Se_3 Crystals Highly Doped with Pb // Cryst. Res. Techn. - 1997. - **32**, No. 2. - P.249-260.
2. Horak J., Karamazov S., Lostak P. Point defects in Pb-doped Bi_2Se_3 single crystals // Radiation Effects and Defects in Solids. - 1997. - **140**. -P.181-196.
3. Lostak P., Drasar C., Klichova I. e.a., Properties of Bi_2Se_3 single crystals doped with Fe atoms // Phys. Stat. Sol. - 1997. - **200B**, No.1. - P.289-296.
4. Stordeur M., Ketavong K., Priemuth A. Optical and electrical investigations of n-type Bi_2Se_3 single crystals // Phys. Stat. Sol. -1992. - **169B**, No.2. - P.505-514.
5. Bludska J., Jacobec I., Bezdicka P. Lithium intercalation into the tetradymite-type selenides sulfides $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ // Cryst. Res. Techn. - 1996. - **31**, No.4. - P.415-420.
6. А.с. №1570587 (СССР). Химический источник тока / Ковалюк З.Д., Григорчак И.И., Криган Э.Г., Бахматюк Б.П.
7. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. - М.: Наука, 1985.