

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени академика Г. М. Абдуллаева**

На правах рукописи

ХАЯЛЯ ВАГИФ ГЫЗЫ АЛИГУЛИЕВА

**МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ
НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ Cl , Tb , Zn , In .**

2220.01 - физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
доктора философии по физике

БАКУ – 2016

Работа выполнена в Институте Физики имени академика
Г.М.Абдуллаева НАН Азербайджана

Научный руководитель:

доктор физических наук

Абдуллаев Н.А.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор

Бархалов Б.Ш.

доктор физико-математических наук,
профессор

Сардарлы Р.М.

Ведущая организация: Азербайджанский Технический
Университет (кафедра «Электроника»)

Защита состоится «24» 02 2016 г. в « » часов на
заседании Диссертационного Совета Д 01.011 при Институте
Физики Национальной Академии Наук Азербайджана.

Адрес: г. Баку, Az-1143, просп. Г. Джавида, 131;
e-mail: director@physics.ab.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института физики имени академика Г. М. Абдуллаева НАН
Азербайджана.

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Учёный секретарь Совета
доктор физико-математических наук,
профессор

Д. Г. АРАСЛЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Соединения группы $A_2^V B_3^{VI}$ продолжают оставаться в центре внимания исследователей уже длительное время. Этот интерес обусловлен с одной стороны тем, что материалы этой группы характеризуются относительно высокими значениями термоэлектрической добротности $zT \sim 1$ ($zT = S^2 \sigma T / \chi$, где S - коэффициент Зеебека, σ - проводимость, T - температура, χ - коэффициент теплопроводности), а с другой стороны тем, что в последнее время они позиционируются как топологические изоляторы [1]. Большой вклад в исследования термоэлектрических свойств соединений группы $A_2^V B_3^{VI}$ внесли учёные Института физики НАНА. С 70-ых годов прошлого века при Институте физике НАН Азербайджана функционировало специальное конструкторское бюро, занимавшееся практическим применением термоэлектрических материалов на основе соединений $A_2^V B_3^{VI}$ для практических целей, в основном для создания миниатюрных, бесшумных, экологически чистых холодильных устройств. Одним из способов повышения термоэлектрической добротности является легирование этих монокристаллов или использование твёрдых растворов соединений группы $A_2^V B_3^{VI}$. Таким путём удаётся добиться увеличения проводимости монокристаллов при одновременном уменьшении теплопроводности за счёт возрастания рассеяния фононов на дефектах кристаллической решётки. При этом возможно и изменение коэффициента Зеебека. Однако добиться значительного возрастания термоэлектрической добротности невозможно из-за того, что обычно величины S , σ , χ взаимосвязаны, и максимально возможное увеличение не превышает 10-20%.

Значительного увеличения термоэлектрической добротности (в несколько раз) можно получить в низкоразмерных системах на основе этих материалов [2], в которых параметры S , σ , χ могут варьироваться более независимо. Например, в квазидвумерной слоистой системе с квантовыми ямами, сверхрешётках, в тонких плёнках или в одномерном проводнике или квантовой нити. Согласно, термоэлектрические 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/см². Локальное охлаждение или нагрев происходит приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз быстрее, чем в устройствах, созданных на основе объемных материалов [3].

В последние годы наибольшее внимание уделяется транспорту носителей заряда в тонких плёнках соединений группы $A_2^V B_3^{VI}$. Это обусловлено не только проблемами значительного увеличения значения термоэлектрической добротности. Дело в том, что с точки зрения исследования свойств топологических изоляторов, представляется важным, что вклад объемных носителей заряда в транспорт может быть значительно снижен в тонких пленках. Подтверждением этому являются данные недавних работ по транспорту носителей заряда на тонких плёнках Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Важной особенностью поверхностных состояний топологических изоляторов является линейная зависимость их энергии от волнового вектора, проявляющаяся в спектре в виде двух конусов, касающихся в единственной точке и формирующих конус Дирака, подобно тому, как это имеет место в графене. Однако, в отличие от графена, в ТИ каждому квазиимпульсу на конусе Дирака соответствует только одно состояние со строго определённым направлением спина. Именно эта особенность зонной структуры ТИ является причиной того, что носители в таких поляризованных по спину состояниях практически не рассеиваются на дефектах поверхности. Такой бездиссипативный перенос заряда имеет огромное практическое значение.

Таким образом, в задачах повышения термоэлектрической эффективности и исследования топологических свойств структур на основе соединений Bi_2Te_3 приобретает важное значение установление механизмов переноса заряда в указанных структурах.

Исходя из вышеизложенного, **целью настоящей диссертации** являлось выявление механизмов переноса заряда в различных полупроводниковых структурах на основе соединений Bi_2Te_3 (легированных различными элементами, твёрдых растворах, тонких плёнках) для практической реализации в термоэлектрических преобразователях, а также в системах бездиссипативной передачи электрической энергии.

В качестве **объектов исследований** были выбраны легированные Cl, Tb, Zn, In монокристаллы Bi_2Te_3 и твёрдые растворы $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, а также тонкие плёнки твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. Атомы Cl и Tb обладают значительно различающимися атомными радиусами (атомы хлора – малы, а атомы тербия – большими) и потому было важно выяснить, как легирование атомами различного атомного радиуса будет влиять на анизотропию электропроводности и механизмы переноса заряда в различных кристаллографических направлениях (вдоль слоёв и перпендикулярно слоям) слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 . Атомы In и Zn являются традиционными для легирования в составы группы соединений $A_2^VB_3^{VI}$ и обладают средними по величине атомными радиусами. Выбор именно такого состава тонких плёнок обусловлен тем, что имеющиеся в литературе данные [4] указывают на то, что в системе твёрдых растворов $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$, наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает состав $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$.

Основные задачи. Для достижения намеченной цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

- Провести анализ литературы по механизмам переноса заряда в полупроводниковых соединениях.
- Исследовать электропроводность, эффект Холла и магнитосопротивление в нелегированных и легированных тербием и хлором образцах Bi_2Te_3 в широкой области температур 1,2К-300К и магнитных полей вплоть до 8 Тл.
- Изучить электропроводность, эффект Холла и магнитосопротивление в нелегированных и легированных цинком и индием образцах твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ в широкой области температур 1,2К-300К и магнитных полей вплоть до 8 Тл.
- Исследовать электропроводность, эффект Холла и магнитосопротивление в отожженных и неотожженных тонких плёнках $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ в широкой области температур 1,2К-300К и магнитных полей вплоть до 8 Тл.

Научная новизна.

Легирование монокристаллов Bi_2Te_3 атомами тербия и хлора оказывает различное влияние на тип проводимости: легирование

атомами тербия *Tb* оказывает акцепторное действие, увеличивая концентрацию дырок, легирование же атомами хлора *Cl* оказывает донорное действие и образцы становятся *n*-типа.

В легированных хлором монокристаллах Bi_2Te_3 анизотропия электропроводности увеличивается более чем на порядок величины, меняющаяся с температурой, что обусловлено различными механизмами переноса заряда вдоль слоёв и перпендикулярно слоям.

Легирование твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ атомами индия и цинка оказывает различное влияние на тип проводимости: легирование атомами индия *In* оказывает донорное действие, легирование же атомами цинка *Zn* оказывает компенсирующее действие.

В нелегированных твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ основным механизмом рассеяния электронов является рассеяние на акустических фононах. Увеличение остаточного сопротивления и ослабление температурной зависимости подвижности в легированных твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ обусловлено увеличением роли процессов рассеяния электронов на дефектах.

Отжиг тонких плёнок твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ в вакууме при температуре 200°C в течении 1 часа приводит к повышению качества поликристаллических плёнок, при этом проводимость меняет характер с активационного на «металлический».

Низкотемпературная проводимость ($T=5K$) тонких плёнок твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ обусловлена квантовыми интерференционными поправками к проводимости: в температурной зависимости проводимости доминируют локализационные процессы вследствие электрон-электронного взаимодействия, а в полевой зависимости магнитосопротивления наблюдается эффект слабой антилокализации.

Практическая значимость проведённых исследований:

Полученные в диссертации результаты по влиянию легирования различными элементами на тип проводимости и изменению величины электропроводности могут быть

использованы при проектировании и приготовлении различных термоэлектрических преобразователей на основе этих соединений. Данные по значительному изменению анизотропии проводимости Bi_2Te_3 при легировании атомами хлора можно использовать при изготовлении систем с сильной анизотропией электрических свойств.

Исследованные в диссертации тонкие плёнки $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ могут быть использованы при проектировании миниатюрных термоэлектрических преобразователей, слаботочных микрохолодильников, термогенераторов и детекторов инфракрасного излучения, а также при создании устройств бездиссиаптивной передачи электрической энергии.

Научные положения, выносимые на защиту.

Легирование монокристаллов Bi_2Te_3 атомами тербия оказывает акцепторное действие, а легирование хлором оказывает донорное действие на Bi_2Te_3 .

В легированных хлором монокристаллах Bi_2Te_3 , в то время как в плоскости слоёв перенос заряда осуществляется по протяжённым состояниям примесной зоны, перенос заряда перпендикулярно слоям определяется, в основном, термоактивированными прыжками по локализованным состояниям.

В твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ легирование атомами индия In оказывает донорное действие, легирование же атомами цинка Zn оказывает компенсирующее действие

Локализация носителей заряда, наблюдаемая в температурной зависимости удельного сопротивления в отожжённых тонких плёнках твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ при низких температурах (ниже 10К), обусловлена электрон-электронным взаимодействием в двумерном пределе.

Эффект слабой антилокализации, наблюдаемый в магнитополевой зависимости сопротивления в отожжённых тонких плёнках твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$, обусловлен спин-орбитальным взаимодействием в электронных приповерхностных состояниях топологического изолятора и хорошо описывается соотношением Хиками-Ларкин-Нагаока для двумерного случая.

При низких температурах ($T < 100K$), также как и в неотожжённых плёнках твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$,

проводимость в монокристаллах $CuGaS_2$ осуществляется путём прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликованы 21 научных трудов в республиканской и зарубежной печати.

Апробация работы. Результаты исследований, изложенных в диссертации, обсуждались на Международных конференциях по тройным и многокомпонентным соединениям ICTMC-17 (Азербайджан, Баку, 2010г.), ICTMC-18 (Австрия, Зальцбург, 2012г.), ICTMC-19 (Япония, Нигата, 2014г.), 13^{ой} Международной конференции "Физика диэлектриков", 2014г., Россия, Санкт-Петербург, на Международной конференции "Large Scale Research Projects - 2012: Material science and informatics for high technologies", 2012, Азербайджан, Баку, на сессиях XLVII (2013 г.) и XLIX (2015 г.) Школ ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния Россия, Петербург, на Международной конференции "Young scientists – uniting force of world science and culture", 2013, Туркмения, Ашхабад, на Международном Бакинском Форуме Молодых Учёных, посвящённом 90-летию Юбилею общенационального лидера Гейдара Алиева, май 2013, Азербайджан, Баку, на Международной конференции "Modern Trends in Physics", декабрь 2015, Баку и на научных семинарах Института Физики НАН Азербайджана.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, выводов, изложена на 150 страницах, включая 44 рисунка, 2 таблицы и список цитируемой литературы из 109 наименования.

Во введении обоснована актуальность избранной темы, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, и кратко изложено основное содержание диссертационной работы.

Краткое содержание работы

В первой главе диссертации описаны особенности кристаллической структуры соединений $A_2^VB_3^{VI} - Bi_2Te_3, Bi_2Se_3$ и Sb_2Te_3 . Анизотропия кристаллической структуры слоистых кристаллов обуславливает анизотропию их механических и

упругих свойств. Наличие Ван-дер-Ваальсовой связи между слоями приводит к специфическим особенностям динамики кристаллической решётки слоистых кристаллов и характерному протеканию физических процессов, определяемых фононной и электронной подсистемами.

Рассматриваются различные механизмы переноса заряда (туннельные, активационные, безактивационные и др.). В полупроводниках это в основном перенос заряда по протяжённым состояниям валентной зоны или проводимости (собственная и примесная проводимости), а также прыжковая проводимость по локализованным состояниям в запрещённой зоне. При низких температурах в особо нечистых металлах возможно наблюдение локализационных эффектов связанных с интерференцией волновых функций электронов – слабая локализация, слабая антилокализация и электрон-электронное взаимодействие. Эти, так называемые квантовые поправки к проводимости малы по величине, но обладают сильной температурной зависимостью и в условиях, когда с уменьшением температуры металлическая проводимость выходит на плато, могут определять температурную зависимость проводимости при низких температурах. Подробно обсуждаются условия реализации каждого из этих локализационных эффектов.

Несмотря на то, что соединения группы $A_2^V B_3^{VI} - Bi_2Te_3$, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны в Bi_2Te_3 около 0,15 эВ, возрастающей в твёрдых растворах $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ до величины 0,3 эВ в Bi_2Te_2Se , температурная зависимость проводимости имеет «металлический» характер: с понижением температуры сопротивление падает. Это обусловлено тем, что нелегированные монокристаллы 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 (т.н. антиструктурные дефекты), ведущих себя как акцепторы. А потому монокристаллы Bi_2Te_3 имеют всегда p -тип проводимости со значительной концентрацией дырок $p \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Такая большая концентрация примесей формирует в запрещённой зоне значительное количество локальных состояний, образующих

широкую примесную зону, перекрывающуюся с собственной зоной чистого кристалла. Поэтому при исследованиях электропроводности монокристаллов Bi_2Te_3 наблюдается “металлический” ход температурной зависимости сопротивления: с уменьшением температуры величина удельного сопротивления падает во всём температурном интервале, а при низких температурах выходит на плато.

Во второй главе подробно описана экспериментальная методика определения абсолютных значений удельных сопротивлений слоистых кристаллов в плоскости слоёв и в направлении перпендикулярном слоям четырёхзондовым, комбинационным методом Шнабеля. Обсуждается анализ температурных зависимостей удельных сопротивлений методом наименьших квадратов.

Показано, что легирование слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 атомами тербия оказывает акцепторное действие. Это обусловлено тем, что атомы тербия замещают атомы висмута и вследствие нехватки электронов (атомы висмута имеют 5 электронов во внешней оболочке, а атомы тербия всего 3) образуются акцепторные уровни. При этом не изменяется ни тип проводимости (p -тип), ни “металлический” характер проводимости, а величины удельного сопротивления легированных образцов и в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям значительно повышаются, а температурные зависимости $\rho(300K)/\rho(5K)$ ослабляются. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Слабое изменение анизотропии электропроводности (ρ_{per}/ρ_{par}) с температурой указывает на практически схожий характер механизма переноса заряда в плоскости слоёв, и в направлении перпендикулярном слоям. На значительное уменьшение подвижности дырок в плоскости слоёв Bi_2Te_3 $\langle Tb \rangle$, указывают и данные исследований магнитосопротивления.

Совершенно отличная ситуация наблюдается в монокристаллах Bi_2Te_3 легированных хлором, а также хлора с тербием. Выявлено, что легирование хлором оказывает донорное действие. Это обусловлено тем, что число электронов на внешней оболочке атомов галогенов на единицу больше, чем в атоме теллура,

поэтому атом галогена будет отдавать один электрон в зону проводимости. При легировании хлором значительно повышается анизотропия проводимости, увеличивающееся с понижением температуры. Анализ экспериментальных исследований температурных зависимостей удельных сопротивлений в плоскости слоёв и в направлении перпендикулярном слоям показал, что в то время как в плоскости слоёв перенос заряда осуществляется по примесной зоне, перенос заряда перпендикулярно слоям определяется в основном термоактивированными прыжками по локализованным состояниям. Это возможно при неоднородном легировании. Повидимому, при легировании хлором часть атомов внедряется в межслоевые промежутки вследствие наличия слабой связи, что может привести к изменению межслоевых расстояний, перестройке зонной структуры и появлению локализованных состояний.

Приведены результаты исследований гальваномагнитных явлений (эффект Холла и магнитосопротивление) в монокристаллах Bi_2Te_3 , легированных хлором и тербием. Из магнитополевых зависимостей сопротивления в образцах Bi_2Te_3 легированных тербием и хлором следует, что оба образца обладают значительным магнитосопротивлением: при поле 7 Тл сопротивление возрастает почти в два раза, т.е. $\Delta\rho/\rho \approx 1$. Полевая зависимость магнитосопротивления ρ_{xx} в исследованных образцах характерна для идеальных полупроводников: в слабых магнитных полях наблюдается стандартный ("лоренцовский") квадратичный рост ρ_{xx} , при более сильных полях зависимость становится линейной. В области сильных полей в образце Bi_2Te_3 легированном хлором наблюдаются биения, характерные для осцилляций Шубникова-де Газа. Оценки показывают, что период осцилляций примерно равен $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ Э}^{-1}$. Найденная отсюда концентрация носителей заряда $n \approx 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это значение меньше, чем концентрация электронов $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, найденная из эффекта Холла. Возможно, это свидетельствует в пользу существования в зоне проводимости дополнительной подзоны с большой эффективной массой, расположенной чуть выше дна зоны проводимости. Энергия электронов в этой зоне не квантуется

и эта зона не даёт вклада в период квантовых осцилляций, тогда как в эффект Холла вносят вклад обе зоны.

В **третьей главе** приведены данные экспериментальных исследований электрических и гальваномагнитных явлений в твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, легированных атомами индия и цинка.

Твёрдые растворы $(Bi_2Te_3)_{1-x}(Bi_2Se_3)_x$ образуют непрерывный ряд изоморфных твёрдых растворов. Монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, как и монокристаллы группы $A_2^V B_3^{VI}$, обладают ромбоэдрической структурой и относятся к кристаллам с пространственной группой D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$). Они принадлежат большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, слои в которых перпендикулярны оси симметрии третьего порядка.

Показано, что в твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ легирование атомами индия In оказывает донорное действие, легирование же атомами цинка Zn оказывает компенсирующее действие

Как известно, в случае чисто акустического рассеяния носителей заряда в рамках классической статистики подвижность пропорциональна $T^{-1,5}$. Однако, в слоистых кристаллах, в отличие от изотропных кристаллов, из-за наличия слабой связи, растяжение в одном направлении не сопровождается эквивалентным сжатием в другом. Появляются уже существенные градиенты атомных потенциалов и потенциал рассеяния не равен нулю. В этом случае рассеяние носителей заряда на оптических фонах значительно, что приводит к более сильной температурной зависимости подвижности. В нашем случае, поскольку концентрация носителей заряда в образцах с температурой практически не меняется, и всё изменение сопротивления с температурой обусловлено изменением подвижности носителей заряда, для Bi_2Te_3 подвижность меняется с температурой как $T^{-1,8}$. В твёрдом растворе $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ показатель степени уже меньше и подвижность меняется с температурой как $T^{-(1,3-1,4)}$. В твёрдых

растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, легированных атомами индия и цинка, показатель степени ещё меньше и подвижность меняется с температурой как $T^{-(1,1-1,2)}$. Это обусловлено, по-видимому, увеличением роли примесного рассеяния в твёрдом растворе.

В **четвёртой главе** приведены данные исследований электрических и гальваномагнитных явлений в неотожжённых и в отожжённых при 200°C тонких плёнок твёрдых растворов $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ в широкой области температур 1,2-300К и магнитных полей вплоть до 8 Тл.

В неотожжённых тонких плёнках твёрдых растворов $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ проводимость носит прыжковый характер. Детальный анализ данных показывает, что имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, т.н. моттовская проводимость. Термоактивационная прыжковая проводимость по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка является широко распространённым явлением в сильно разупорядоченных полупроводниковых кристаллах, причём независимо от того, что разупорядочение обусловлено дефектностью структуры или является результатом сильного легирования. Полученные нами неотожжённые тонкие плёнки $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ являются полукристаллическими, сильно разупорядоченными структурами, на что указывают данные рентгеновской дифракции и конфокальной рамановской спектроскопии.

Примером прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка может служить перенос заряда при низких температурах в исследованных нами монокристаллах $CuGaS_2$. Электропроводность образцов $CuGaS_2$ была изучена в широкой области температур 4,2-300К.

В области температур 100-300К температурная зависимость удельного сопротивления хорошо аппроксимируется обычной активационной зависимостью типа $\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta E / k_B T)$ с энергией активации $\Delta E \sim 12 \text{ meV}$. В этой области температур доминирует проводимость термовозбуждённых примесных (акцепторных) носителей заряда в разрешённой зоне. Уменьшение температуры сопровождается быстрым убыванием концентрации дырок и увеличением сопротивления, это т.н. область вымораживания примесных носителей заряда.

Особый интерес представляет низкотемпературная область электропроводности ($T < 100$ К). Анализ функциональной зависимости сопротивления от температуры выявил, что экспериментальные точки хорошо спрямляются в координатах Мотта. Это даёт нам возможность предположить, что в указанной области температур перенос заряда в монокристаллах $CuGaS_2$ осуществляется посредством прыжковой проводимости носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае электропроводность описывается известным выражением Мотта: $\rho = \rho_0 \exp(T_0 / T)^{1/4}$, $T_0 = \beta / k_B g(E_F) a^3$, здесь $g(E_F)$ - плотность локализованных состояний на уровне Ферми E_F , a - радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний, β - число, зависящее от размерности задачи, k_B - постоянная Больцмана.

Оценены величины плотности локализованных состояний на уровне Ферми, радиус локализованных состояний, средняя длина прыжка носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, энергетический разброс локализованных уровней вблизи уровня Ферми, концентрация локализованных состояний, ответственных за моттовскую прыжковую проводимость.

Показано, что отжиг при 200°C в вакууме приводит к существенной кристаллизации тонких плёнок $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$, а температурная зависимость проводимости приобретает «металлический» характер (рис.1), свойственный для объёмных монокристаллов Bi_2Te_3 .

Обнаружено, что при низких температурах (ниже 8 К) с понижением температуры величина удельного сопротивления в отожжённой плёнке несколько возрастает. Версия о «вымораживании» мелких примесных центров исключается поскольку данные исследований эффекта Холла при температурах 1,4К и 5К свидетельствуют о том, что концентрация носителей заряда с температурой не меняется. Подобное температурное поведение удельного сопротивления характерно при доминировании в области низких температур квантовых интерференционных поправок к проводимости, обусловленных слабой локализацией или электрон-электронным взаимодействием. Поскольку в случае слабой локализации при приложении поперечного магнитного поля должно было бы

наблюдаться отрицательное магнитосопротивление, а у нас оно положительно, наблюдаемая локализация носителей заряда обусловлена электрон-электронным взаимодействием. Анализ температурной зависимости удельного сопротивления при температурах $T < 8\text{ K}$ показал, что имеет место логарифмическая зависимость сопротивления от температуры $\rho(T) \sim \ln T$ (вставка на рис. 1), характерная для двумерного случая.

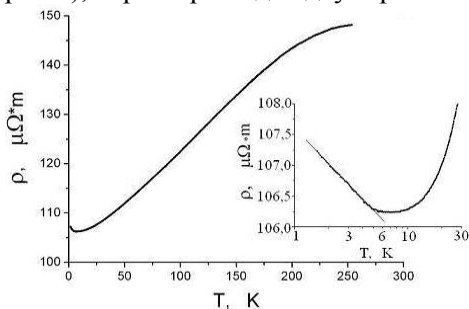


Рис.1. Температурная зависимость удельного сопротивления.

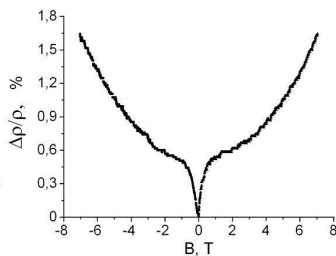


Рис.2. Полевая зависимость магнитосопротивления.

Показано, что существует одно существенное отличие от магнитосопротивления объёмных материалов. При малых магнитных полях (до 1 Т) наблюдается резкий рост сопротивления с ростом магнитного поля (рис.2), а при магнитных полях больших 1 Т наблюдается стандартная, лоренцевская, квадратичная зависимость, свойственная полевой зависимости магнитосопротивления в объёмных монокристаллах. Такой резкий рост сопротивления с ростом магнитного поля в слабых магнитных полях характерен для эффекта слабой антилокализации. Наблюдение эффекта слабой антилокализации не является неожиданным, поскольку для соединений группы $A_2^V B_3^{VI}$ характерно наличие сильного спин-орбитального взаимодействия. Однако, необходимо отметить, что слабая антилокализация в объёмных монокристаллах $A_2^V B_3^{VI}$ не наблюдается и она характерна только для тонких плёнок. Предполагается, что наблюдаемая в тонких плёнках слабая антилокализация является проявлением интерференционных эффектов в электронных приповерхностных состояниях топологического изолятора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Легирование монокристаллов Bi_2Te_3 атомами тербия оказывает акцепторное действие, обусловленное замещением атомов висмута атомами тербия. При этом анизотропия электропроводности меняется мало, а температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(300K)/\rho(5K)$ ослабевают. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда.

2. Выявлено, что легирование хлором оказывает донорное действие на Bi_2Te_3 , обусловленное тем, что атом галогена при замещении атома халькогена будет отдавать один (лишний) электрон в зону проводимости. При этом значительно повышается анизотропия проводимости, увеличивающееся с понижением температуры. Показано, что в то время как в плоскости слоёв перенос заряда осуществляется по протяжённым состояниям примесной зоны, перенос заряда перпендикулярно слоям определяется, в основном, термоактивированными прыжками по локализованным состояниям.

3. В твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ легирование атомами индия In оказывает донорное действие, легирование же атомами цинка Zn оказывает компенсирующее действие. В нелегированных твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ подвижности меняются с температурой как $\mu_{nep} \sim T^{-1,5}$, $\mu_{nap} \sim T^{-1,3}$, что свидетельствует о том, что доминируют процессы рассеяния электронов на акустических фононах.

Увеличение остаточного сопротивления и ослабление температурной зависимости подвижности в легированных твёрдых растворах обусловлено увеличением роли процессов рассеяния электронов на дефектах.

4. Разработана технология получения тонких плёнок твёрдых растворов $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ методом «горячей стенки» термическим испарением синтезированного вещества в вакууме. Показано, что после отжига в вакууме при температуре $200^\circ C$ в течении 1 часа получают высококачественные, частично ориентированные, поликристаллические плёнки, что подтверждено данными

исследований рентгеновской дифракции, конфокальной рамановской спектроскопии и электропроводности.

5. Установлено, что температурный рост удельного сопротивления при низких температурах (ниже 10К) обусловлен локализационными процессами вследствие электрон-электронного взаимодействия. Логарифмический характер зависимости удельного сопротивления $\rho(T) \sim \ln T$ характерен для двумерного предела.

6. Показано, что в магнитолевой зависимости сопротивления наблюдаемый эффект слабой антилокализации, характерный для систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием, обусловлен проявлением интерференционных эффектов в электронных приповерхностных состояниях топологического изолятора (ТИ). Из формулы Хиками-Ларкин-Нагаока для двумерного приближения оценена длина сбега фазы $l_\varphi = 200nm$.

7. Установлено, что при низких температурах ($T < 100K$) проводимость в монокристаллах $CuGaS_2$, также как и в неотожжённых тонких плёнках твёрдого раствора $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, осуществляется путём прыжков носителей заряда по локализованным состояниям, лежащим в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми, т. е. имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Оценены плотность локализованных состояний на уровне Ферми $g(E_F)$, средняя длина прыжка носителей заряда R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, энергетический разброс локализованных уровней ΔW вблизи уровня Ферми, концентрация локализованных состояний, ответственных за моттовскую прыжковую проводимость.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Fu L. and Kane C.L.. Topological insulators with inversion symmetry. // Phys. Rev. B 76, 2007, vol. 76, is.4, p. 045302.
2. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. // Phys. Rev. B, 1993, v.47, is.19, pp.12727-12731.
3. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B.. Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figures of

- merit. // Nature, 2001, v. 413, pp. 597-602.
4. Прокофьева Л.В., Пшеная-Северин Д.А., Константинов П.П., Шабалдин А.А. Оптимальный состав твёрдого раствора $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ для n -ветви термогенератора. // ФТП, 2009, т.43, вып.8, с. 1009-1112.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В., Кахраманов С.Ш., Керимова Т.Г., Мехдиев Г.С., Мустафаева К.М. Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов Bi_2Te_3 , легированных цинком и индием. // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının XƏBƏRLƏRİ, Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2010, cild. XXX, № 2, s. 16-24.
2. Abdullayev N.A., Abdullayev N.M., Aliguliyeva Kh. V., Mustafayeva K.M., Kerimova T.G., Nemov S.A., Zverev V.N. The metal-dielectric transition induced by temperature in layered compound $Bi_2Te_{3-x}Cl_x$. / Abstract International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC-17, Azerbaijan, Baku, 2010, p. 106.
3. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В., Кахраманов С.Ш., Керимова Т.Г., Мехдиев Г.С., Мустафаева К.М. Электрические и гальваномагнитные свойства твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, легированных цинком и индием. // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının XƏBƏRLƏRİ, Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2010, cild. XXX, № 5, s. 106-111.
4. Абдуллаев Н.А., Абдуллаев Н.М., Алигулиева Х.В., Керимова Т.Г., Мехдиев Г.С., Немов С.А. Особенности механизма переноса заряда в слоистых монокристаллах Bi_2Te_3 , легированных хлором и тербием. // “Физика и техника полупроводников”, Санкт-Петербург, 2011, т. 45, вып.1, с.38-43.
5. Abdullayev N.A., Abdullayev N.M., Aliguliyeva Kh. V., Gahramanov S.Sh., Kerimova T.G., Mustafayeva K.M., Nemov S.A., Zverev V.N. Metal-insulator transition induced by temperature in $Bi_2Te_{3-x}Cl_x$ layered compound. // Japanese “Journal of Applied Physics”, 2011, v.50, No.5, issue 3, pp. 05FD04.

6. Kerimova A.M., Abdullayev N. A., Abdullayev N. M., Aliguliyeva Kh.V., Shim Y., Wakita K., Mamedov N.T., Bayramov A.I., Nemov S.A. Raman scattering and electric conductivity in $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ thin films / Abstract International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC-18, Austria, Salzburg, 2012, p. 119-120.
7. Абдуллаев Н.А. Алигулиева Х.В., Керимова А.М., Абдуллаев Н.М., Мамедов Н.Т. Электрические и гальваномагнитные явления в тонких плёнках твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının XƏBƏRLƏRİ, Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya, 2012, cild. XXXII, № 5, s. 21-27.
8. Abdullayev N.A., Aliguliyeva Kh.V., Kerimova A. M., Abdullayev N.M., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Bayramov A., Nemov S. Raman scattering and electric conductivity in $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ thin films. / Abstract LSRP- International Conf., “Large Scale Research Projects - 2012: Material science and informatics for high technologies”, 2012, Baku, Azerbaijan, P5.
9. Абдуллаев Н.А., Абдуллаев Н.М., Алигулиева Х.В., Керимова А.М., Мамедова И.Т., Мустафаева К.М., Мамедов Н.Т., Немов С.А., Буланчук П.О. Механизм переноса заряда в тонких пленках твердых растворов $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. // “Физика и техника полупроводников”, Санкт-Петербург, 2013, т. 47, вып.5, с.586-590.
10. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В. Электрические и гальваномагнитные эффекты в объёмных монокристаллах и в тонких плёнках твёрдых растворах $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. / XLVII Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния, 2013 г., Петербург, Россия, с.175
11. Abdullayev N.A. Kerimova A., Aliguliyeva Kh.V Abdullayev N.M., Yong Gu Shim, Wakita K., Mamedov N., Bayramov A., Nemov S. Raman scattering and electric conductivity in $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ thin films. // Physica Status Solidi (c), 2013, v.10, N.7-8, pp. 997-1000.
12. Abdullayev N.A. Aliguliyeva Kh.V. The mechanism of charge transfer in $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ solid solution doped by zinc and indium./Abstracts International Baku Forum of YOUNG SCIENTISTS dedicated to the 90-th anniversary of national leader HEYDAR ALIYEV, may 2013, Баку, Азербайджан, pp. 74-75.
13. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В. Электрические и гальваномагнитные свойства твёрдых растворов

$(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$, легированных цинком и индием. /

Abstracts International conference “Young scientists – uniting force of world science and culture”, 2013, Ashgabat, p. 359

14. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В., Гасымоглу И., Исмиева С.А., Керимова Т.Г. Перенос заряда в монокристаллах $CuGaS_2$. / Материалы 13-ой Международной конференции ”Физика диэлектриков”, июнь 2014, Санкт-Петербург, Россия, т. 1, с.30-33.

15. Abdullayev N.A. Kerimova A.M., Aliguliyeva Kh.V., Shim Y., Mimura K., Wakita K., Alekperov O.Z., Mamedov N.T., Zverev V.N. Metallic conductivity and weak antilocalization in $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ thin films. / 19-th International Conference on Ternary and Multinary Comp., 2014, Niigata, Japan, p.44.

16. Abdullayev N.A., Aliguliyeva Kh.V., Qasimoglu I., Kerimova T.G. Variable range hopping conductivity at low temperatures in $CuGaS_2$ single crystals. / 19-th International Conference on Ternary and Multinary Comp., 2014, Niigata, Japan, p.137

17. Абдуллаев Н.А., Алигулиева Х.В., Алиева Л.Н., Гасымоглу И., Керимова Т.Г. Низкотемпературная проводимость в монокристаллах $CuGaS_2$. // Физика и техника полупроводников, 2015, том 49, вып. 4, с. 440-443.

18. Алигулиева Х.В. Влияние термического отжига на транспорт электронов в тонких плёнках твёрдого раствора $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$. / XLIX Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния, 2015, г. Санкт-Петербург, Россия, с.186.

19. Abdullayev N.A., Aliguliyeva Kh.V., Kerimova A.M., Yong Gu Shim, Kojiro Mimura, Kazuki Wakita, Alekperov O.Z., Mamedov N.T., Zverev V.N. Metallic conductivity and weak antilocalization in $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ thin films. // Physica status solidi (c), 2015, v.12, N.6, pp.822-825.

20. Abdullayev N.A., Aliguliyeva Kh.V., Qasimoglu I., Kerimova T. G., Mamedova I. A. Variable range hopping conductivity at low temperatures in $CuGaS_2$ single crystals. // Physica status solidi (c), 2015, v.12, N.6, pp.789-792.

21. Алигулиева Х.В., Абдуллаев Н.А. Квантовые интерференционные эффекты в тонких плёнках $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$. / Труды Международной конференции “Современные проблемы физики”, декабрь 2015, БГУ, Баку, Азербайджан, т. II, с. 240-246.

Cl, Tb, Zn, In ilə legirələnmiş Bi_2Te_3 əsasında yarımkeçirici sistemlərdə yükdaşıyıcıların daşınma mexanizmləri

XÜLASƏ

Dissertasiya işi Bi_2Te_3 birləşmələri əsasında yarımkeçirici strukturlarda yükdaşıyıcıların köçürülmə mexanizminin tədqiqinə həsr olunub.

Aşkar olunmuşdur ki, Bi_2Te_3 monokristalının terbiyum atomları ilə aşqarlanması akseptor təsirinə, xlorla aşqarlanma isə donor təsirinə malikdir.

Müəyyən olunmuşdur ki, xlorla aşqarlanmış Bi_2Te_3 monokristallarında yük köçürülməsi təbəqələr boyunca aşqar zonasının yayılmış halları üzrə, təbəqələrə perpendikulyar istiqamətdə isə əsasən lokal hallar üzrə termoaktivləşmiş sıçrayıcılarla müəyyən olunur.

Göstərilmişdir ki, $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ bərk məhlullarında *In* atomları ilə aşqarlanma donor təsirinə, *Zn* atomları ilə aşqarlanma isə kompensəedici təsirə malikdir.

Aşqarlanmış $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ bərk məhlullarında qalıq müqavimətinin artması və yüyrüklüyün temperatur asılılığının zəifləməsi nazik təbəqələrdə elektronların defektlərdən səpilməsi prosesinin rolunun artması ilə bağlıdır.

$Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ bərk məhlullarının tablanmış təbəqələrində aşağı temperaturlarda (8 K-dən aşağı) xüsusi müqavimətin temperatur asılılığının artması elektron-elektron qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan lokallaşma prosesləri ilə bağlıdır.

Aşağı temperaturlarda ($T=5K$) maqnitmüqavimətinin maqnit sahədən asılılığında müşahidə olunan zəif antilokalizasiya effekti, topoloji izolyatorun səthətrafı elektron halları ilə əlaqədar olaraq baş verən interferensiya effekləri ilə bağlıdır.

***The mechanism of charge transfer in the semiconductor systems
on the base of Bi_2Te_3 doping by Cl, Tb, Zn, In.***

ABSTRACT

The dissertation is devoted to researches of charge carrying mechanisms in semi-conductor structures on the basis of Bi_2Te_3 compounds.

It was revealed, that doping of Bi_2Te_3 single crystals by terbium atoms shows the acceptor effect, and doping by chlorine shows the donor effect on Bi_2Te_3 .

It was established that in Bi_2Te_3 single crystals doped by chlorine atoms, the charge carrying carried out on the plane of layers by the extended states of impurity band, but the charge carrying perpendicular to layers is basically, due to the thermoactivated hoppings on the localised states.

It was shown that in $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ solid solutions the doping by *In* atoms shows the donor effect, but doping by *Zn* atoms shows the compensation effect.

Increasing of the residual resistivity and weakening of temperature dependence of mobility in doped $(Bi_2Te_3)_{0,96}(Bi_2Se_3)_{0,04}$ solid solutions is due to increasing of scattering of electrons on defects processes role in thin films.

Temperature rise of the resistivity in annealed thin films of $Bi_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ solid solutions in room temperature (below 10 K) is due to localization processes connected by electron-electron interactions.

The observed weak antilocalization effect in field dependence of magnetoresistivity is due to interference effects in electron surface states in topological insulators.

Format 60x84 1/16. f.ç.v:1,3
AMEA-nın mətbəəsində çap olunub.
Sayı: 100 nüsxə.

Əlyazması hüququnda

XƏYALƏ VAQİF QIZI ƏLİQULİYEVA

**CL, TB, ZN, IN İLƏ LEGİRƏLƏNMİŞ Bİ2TE3 ƏSASINDA
YARIMKEÇİRİCİ SİSTEMLƏRDƏ YÜKDAŞIYICILARIN
DAŞINMA MEXANİZMLƏRİ**

2220.01 – yarımkeçiricilər fizikası

Fizika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ– 2016