

03,05

Перенос заряда в твердых растворах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных Mn

© А.И. Наджафов¹, Т.Г. Мамедов¹, Х.В. Алигулиева^{1,2}, С.Ш. Кахраманов¹,
В.Б. Алиева¹, В.Н. Зверев³, Н.А. Абдуллаев^{1,4}¶

¹ Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Сумгаитский государственный университет,
Сумгаит, Азербайджан

³ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

⁴ Бакинский государственный университет,
Баку, Азербайджан

E-mail: abnadir@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2023 г.

В окончательной редакции 25 июля 2023 г.

Принята к публикации 26 июля 2023 г.

Показано, что в полупроводниковых монокристаллах твердых растворов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных 1 at.% Mn, в температурной зависимости удельного сопротивления при понижении температуры наблюдается активационный характер зонной проводимости с энергией активации 10 meV, сменяющийся при температурах ниже 20 К на „металлический“, обусловленный проводимостью по примесной зоне. Выявлено, что в монокристаллах твердых растворов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных 3 at.% Mn, активационная проводимость исчезает и наблюдается „металлический“ характер проводимости во всей исследованной области температур 5–300 К с особенностью при низких температурах около 25 К, реагирующей на приложенные внешние магнитные поля. Предполагается, что при больших концентрациях легирования атомами Mn возникает широкая примесная зона, перекрывающая всю запрещенную зону, а наблюдающиеся особенности связаны со спиновыми флуктуациями, происходящими при упорядочении спинов магнитных атомов Mn. Оценены подвижность и концентрация носителей заряда.

Ключевые слова: твердые растворы, примесная зона, проводимость, магнитосопротивление, энергия активации.

DOI: 10.21883/0000000000

1. Введение

С научной точки зрения твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ привлекают внимание в основном по трем причинам: а) в зависимости от содержания атомов Sb эти соединения являются металлами, полупроводниками или полуметаллами; б) твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ используются в качестве материалов эффективных термоэлектрических преобразователей; в) твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ являются топологическими изоляторами.

Установлено, что с увеличением содержания атомов Sb в твердом растворе $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ перекрытие между зоной проводимости L_s и валентной зоной T уменьшается и при $0 \leq x < 0.04$ наблюдается бесщелевое состояние [1,2]. С дальнейшим ростом x происходит инвертирование зон L_a и L_s , а при концентрации $x \sim 0.07$ перекрытие между зоной проводимости и валентной зоной становится равным нулю и материал теряет свой полуметаллический характер, становясь полупроводником [3,4].

В области концентраций атомов Sb $0.07 < x < 0.22$ сплавы являются полупроводниками, характеризующимися малым энергетическим зазором, максимальное значение которого находится в районе 16–17 at.% Sb [5,6].

С дальнейшим увеличением содержания атомов Sb ширина энергетического зазора вновь уменьшается и при $x \sim 0.22$ опять соединение $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ переходит в бесщелевое состояние, а при $x > 0.22$ становится полуметаллом [7,8] (рис. 1, а).

В [9] приводятся данные экспериментальных исследований температурной зависимости сопротивления в диапазоне температур 4.2–300 К. Показано, как меняются величины энергетического зазора, определенные из энергии активации, в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в зависимости от x (рис. 1, б). Как видно из рисунка, максимальный энергетический зазор 14 meV достигается при концентрациях атомов Sb около 12–13%. В [5] аналогичные исследования свидетельствуют, что максимальный энергетический зазор около 20 meV достигается при концентрациях атомов Sb около 15–16%.

Как было отмечено выше, соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ являются эффективными термоэлектрическими материалами. В работах [10,11] показано, что наибольшая термоэлектрическая эффективность $Z_{\max} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ достигается для состава с $x = 0.12$ при температуре 80 К. При температуре 300 К термоэлектрическая эффективность в этом составе падает до величины $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Отмечается, что при комнатной темпера-

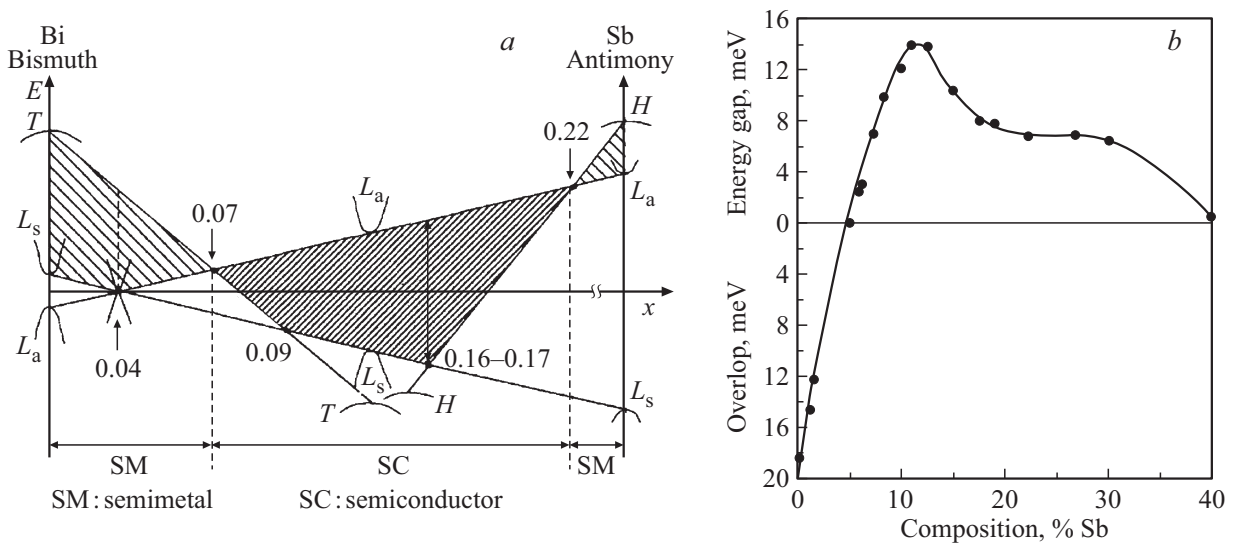


Рис. 1. а) Изменения энергетических зон вблизи уровня Ферми в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в зависимости от содержания атомов Sb [5]; б) величина энергетического зазора в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в зависимости от содержания атомов Sb [9].

Максимальная термоэлектрическая эффективность Z_{\max} некоторых полупроводниковых соединений при комнатной температуре

Semiconductor	Z_{\max} (10^{-3} K^{-1})	Reference
$\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$	1.8	[10,11]
Bi_2Te_3	2	[10,11]
AgSbTe_2	1.2	[12]
PbTe	1.2	[13]
InSb	0.47	[13]
GeSi	0.9	[13]

туре $Z_{\max} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ наблюдается для состава с $x = 0.05$.

В таблице приводятся данные о максимальной термоэлектрической эффективности Z_{\max} соединения $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ и других термоэлектрических материалов соединений при комнатной температуре.

Современные исследования показывают, что значительного увеличения термоэлектрической эффективности можно получить применением низкоразмерных структур на основе твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. В недавних работах [14–16] отмечено, что увеличение термоэлектрической эффективности твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ возможно путем создания структур, состоящих из зерен микронного размера в [17]

Показано, что включение нанотрубок Bi в сплав $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при $x = 0.15$ приводит к сильному дополнительному снижению теплопроводности и значительно повышению абсолютных значений коэффициентов Зеебека, что обуславливает повышение значения ZT до 0.3. В [18] установлено, что в монослоях $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ замещение атома Bi атомом Sb значительно снижает решеточную и электронную теплопроводность, а также

электропроводность, что в сумме приводит к повышению термоэлектрической эффективности до величины 0.81.

Интерес к твердым растворам $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ разнообразен и в последнее время усилился в связи с обнаружением новых практических применений этих материалов. Прежде всего, следует отметить работы, посвященные использованию спин направленных токов, характерных для поверхностных состояний, для целей спинтроники и в средствах переноса, записи и хранения информации [19,20], применению в устройствах с сильным терагерцовым излучением [21] и использованию в качестве эффективных катодных материалов для водных цинковых аккумуляторов [22].

С 2007 года твердые растворы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, как и ряд других структур ($\alpha\text{-Sn}$ и HgTe), начинают позиционироваться как новый класс кристаллов — топологические изоляторы [23]. Как следует из рис. 1, а, при концентрации Sb 4% зоны L_a и L_s пересекаются, образуя точку Дирака (точка, где пересекаются зоны проводимости и валентная зона). Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы приводит к инвертированию зон L_a и L_s , и при $x = 0.07$ энергия валентной зоны T становится меньше, чем энергия зоны проводимости L_a — соединение $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ становится полупроводником с непрямой запрещенной зоной (рис. 1, а) [5,24]. Между концентрациями Sb от 7 до 22% полосы больше не пересекаются, и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ становится топологическим изолятором с перевернутой зоной [25–27].

При введении путем легирования магнитных примесей в топологический изолятор, из-за нарушения симметрии по отношению к обращению знака времени, или калибровочной симметрии [28] на поверхности могут наблюдаться экзотичные физические явления, такие как квантованный аномальный Холл (QAH), аксионная

электродинамика, магнитоэлектрический эффект, майорановские фермионы и др. [29–31]. Учитывая уникальные свойства поверхностных состояний в электронных спектрах топологических изоляторов, в последнее время появляется все больше работ, посвященных получению и исследованию низкоразмерных тонкопленочных структур твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ нанесенных, либо выращенных на различных подложках [32–35].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния магнитных примесей Mn на электрические и гальваномагнитные свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$. Следует заметить, что к моменту написания настоящей статьи в литературе отсутствовали работы по этой теме. Лишь в недавно опубликованной работе [16] сообщается об исследованиях электропроводности в ограниченной области температур 80–300 К.

Основной целью настоящей работы является выявление влияния магнитного упорядочения спинов атомов Mn на перенос заряда в $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного Mn в области низких температур.

2. Получение и характеристика полученных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных Mn

Известно [36], что в фазовой диаграмме системы Bi-Sb происходит образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Причиной этого является изоструктурность кристаллических решеток Bi и Sb, разница в атомных размерах составляет всего лишь 7%. Растворимость марганца в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ детально не исследована, однако, судя по фазовым диаграммам Bi-Mn, Sb-Mn и Bi-Sb-Mn [37], она имеет невысокие значения. Поэтому для исследования растворимости и влияния примесей марганца на электрические и гальваномагнитные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ были приготовлены составы $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ с низкими концентрациями 1.0 и 3.0 at.% Mn. Сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$: Mn (1.0; 3.0 at.%) были синтезированы в атмосфере особо чистого аргона ампульной технологией. Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ проводился из исходных элементов Bi, Sb и Mn чистотой 99.999%, взятых в стехиометрических соотношениях. Процесс синтеза проводился при температуре 700°C плавлением и выдержкой при этой температуре расплава 4 часа.

Монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$: Mn (1.0; 3.0 at.%) выращивались вертикальным методом направленной кристаллизации при температуре 400°C. Скорость движения ампулы составляла 0.2 mm в час. В результате были получены монокристаллические слитки размером 40 mm и диаметром 8.0 mm, из которых были сколоты по 5–6 подходящих образцов для измерений.

Рентгеновские дифракционные данные получены на дифрактометре „D2 Phaser“, а фазовые анализы прове-

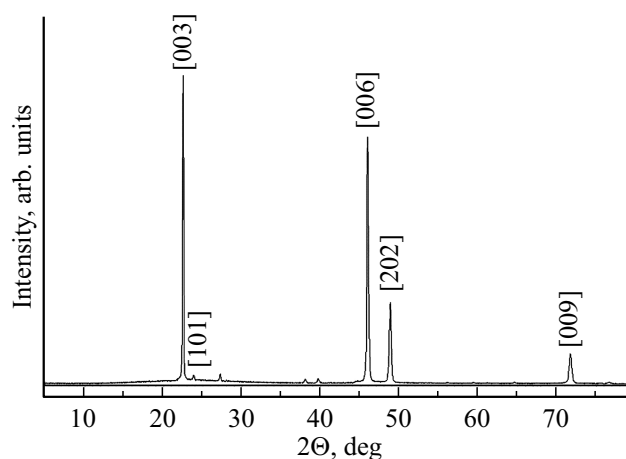


Рис. 2. Рентгеновская дифракция монокристаллов твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного Mn 3%.

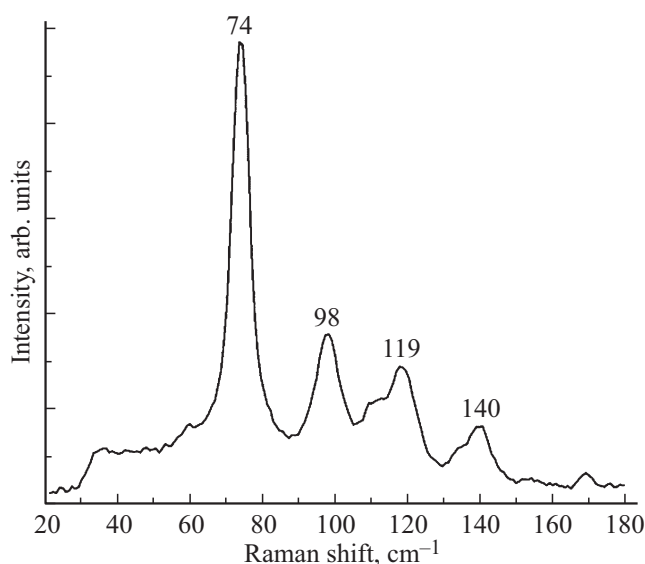


Рис. 3. Комбинационное рассеяние света монокристаллов твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного Mn 3%.

дены методом Ритвельда с использованием стандартных программ EVA и TOPAS-4.2 (Bruker, Germany).

В интервале углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ были зафиксированы дифракционные рефлексы рентгеновского излучения, характерные для монокристаллов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ [38,39] (рис. 2). Полученные легированные Mn монокристаллы $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ имеют пространственную группу R-3m с параметрами решетки $a = 4.5325(2)$, $c = 11.8345(5)$. Отметим, что легирование магнитными примесями Mn столь малых концентраций (1–3%) не приводит к заметным изменениям угловых положений рентгеновских рефлексов.

Комбинационное рассеяние света в легированных Mn $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ исследовалось на конфокальном рамановском микроспектрометре „Nanofinder 30“ (Tokyo Instr., Japan). Исследования проводились в геометрии обратного рассеяния. В качестве источника возбуждающего света

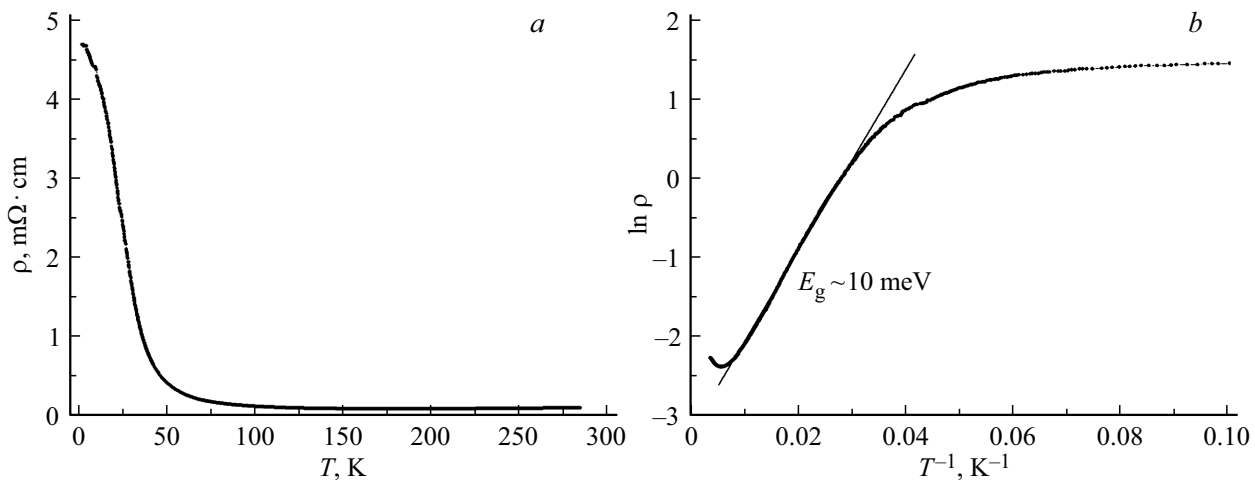


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления — $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 1 ат.% Mn: а) в координатах $\rho(T)$; б) в координатах Аррениуса.

использовалась вторая гармоника лазера YAG:Nd с длиной волны излучения $\lambda = 532 \text{ nm}$. Приемником излучения служила охлаждаемая ССД камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов. Время экспозиции обычно составляло 3 min., максимальная мощность падающего на образец излучения 10 mW, диаметр луча $4 \mu\text{m}$. В спектрометре использовалась дифракционная решетка 1800 g/mm , точность определения спектрального положения линий была не хуже 0.5 cm^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния света в легированных Mn монокристаллах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, в кристаллах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных Mn 3%, наблюдаются КР-активные фононы с частотами 74, 98, 119 и 140 cm^{-1} . Этот результат хорошо согласуется с данными работы [38], полученными на нелегированных образцах.

3. Электрические и гальваномагнитные эффекты в твердых растворах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных Mn

Электрические и гальваномагнитные (эффект Холла и магнитосопротивление) эффекты в легированных Mn монокристаллах $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ были изучены стандартным четырехзондовым методом по селективной методике на переменном токе частотой 20.5 Hz с использованием Lock-in Amplifier-SR830. Величина тока не превышала 1 mA. Исследования проводились в широкой области температур 5–300 K. Сильные магнитные поля до 80 kOe были получены с помощью сверхпроводящего соленоида. Образец при гальваномагнитных измерениях помещался в центр соленоида.

На рис. 4 приведены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 1 ат.% Mn.

Как видно из рис. 4, а, наблюдается обычный „полупроводниковый“ ход зависимости удельного сопротивления ρ от температуры: с понижением температуры при высоких температурах ($T < 300 \text{ K}$) сопротивление понижается вследствие возрастания подвижности носителей зарядов, а при более низких температурах ($T < 180 \text{ K}$) с дальнейшим понижением температуры наблюдается экспоненциальный рост сопротивления, обусловленный уменьшением концентрации носителей заряда. Энергия активации, определенная из наклона $\ln \rho(T^{-1})$ в координатах Аррениуса (рис. 4, б), оказалась равной $\Delta E = 10 \text{ meV}$, что хорошо согласуется с данными [9] для $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ (рис. 1, б).

Согласно холловским измерениям концентрация носителей заряда при комнатной температуре $T = 300 \text{ K}$ для всех образцов (легированных 1 и 3 ат.% Mn) варьировалась в диапазоне $7.4 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. С понижением температуры до 5 K, в образцах с легированием 1 ат.% Mn наблюдалась активационная проводимость и концентрация носителей заряда значительно уменьшалась до $(2.6 - 3.3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Для образца, приведенного на рис. 4, концентрация носителей заряда была около $1.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, соответственно подвижность — $3.8 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, а при температуре $T = 5 \text{ K}$ концентрация значительно снижалась — $2.6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, подвижность — $5.1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Особый интерес представляют результаты исследований температурных зависимостей удельного сопротивления твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 3 ат.% Mn (рис. 5). Прежде всего отметим, что во всей исследованной области температур 5–300 K наблюдается „металлический“ характер проводимости — с понижением температуры сопротивление уменьшается. Возможно, что при больших концентрациях легирования атомами Mn возникает значительное количество дефектов (антисайтных и межузловых), создающих в запрещенной зоне множество энергетических уровней, образующих широкую примесную зону, перекрывающую

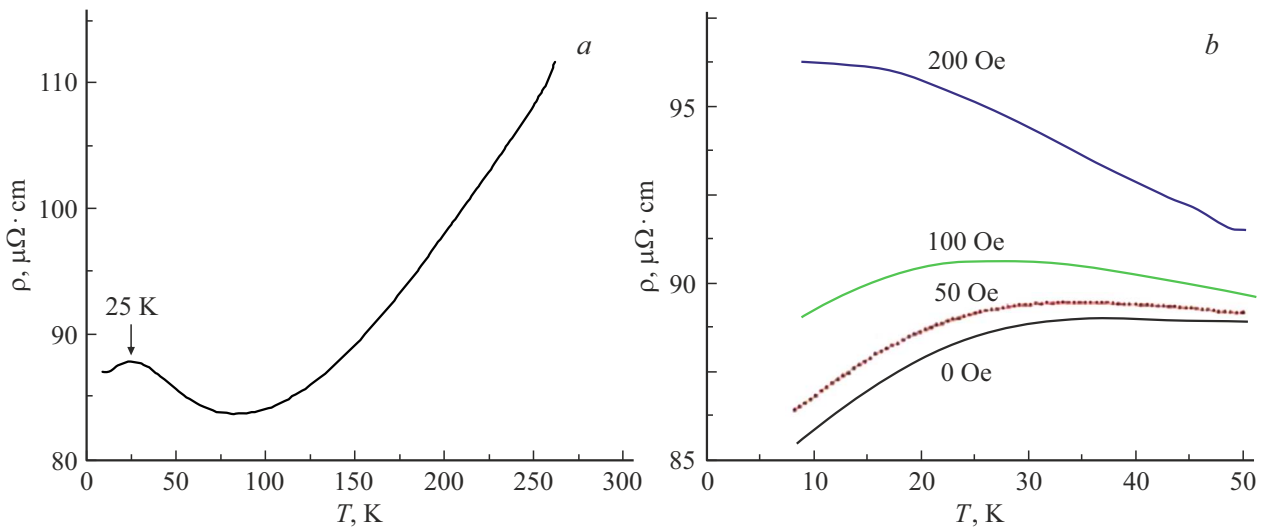


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 3 at.% Mn: а) без магнитного поля; б) в приложенных внешних магнитных полях $H = 0, 50, 100$ и 200 Oe.

всю запрещенную зону. Это явление характерно для узкозонных полупроводников, например Bi_2Te_3 , в котором изначально вследствие наличия большого количества антисайтных дефектов ($10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) наблюдается „металлический“ характер проводимости [40].

С понижением температуры от 300 до 80 K величина удельного сопротивления уменьшается, а далее с понижением температуры возрастает и при температуре $T = 25$ K достигает максимума (рис. 5, а). Такая особенность в температурной зависимости удельного сопротивления $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 3 at.% Mn, возможно связана со спиновыми флуктуациями, происходящими при магнитном фазовом переходе в магнитных топологических изоляторах [41,42]. С целью выявления природы этой особенности в $\rho(T)$ было изучено влияние внешних магнитных полей на температурную зависимость $\rho(T)$. Как видно из рис. 5, б, особенность на $\rho(T)$ реагирует на слабые внешние магнитные поля и при величине внешнего магнитного поля 200 Oe практически исчезает. Исчезновение особенности на $\rho(T)$ в слабых магнитных полях 200 Oe свидетельствует о слабом магнитном упорядочении спинов магнитных атомов Mn.

С целью упорядочения расположения магнитных атомов Mn в кристаллической решетке исследованных соединений был проведен термический отжиг образцов. Отжиг проводился при температуре $T = 220^\circ\text{C}$ в вакууме в течение 600 h. Отметим, что после термического отжига ни в рентгеновских дифрактограммах, ни в спектрах рамановского рассеяния заметных изменений обнаружено не было. На рис. 6 приведены температурные зависимости удельного сопротивления отожженных образцов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 1 at.% Mn.

После отжига, оцененная из рис. 6, б энергия активации почти не изменилась: $\Delta E = 9.5 \text{ meV}$, однако существенно изменилась низкотемпературная часть зависимости $\rho(T)$. После низкотемпературного экспонен-

циального роста ρ , с понижением температуры ниже температуры 20 K зависимость $\rho(T)$ демонстрирует „металлический“ характер. Следует отметить, что эта особенность на зависимости $\rho(T)$ не реагирует на приложенные внешние магнитные поля.

Переход металл–диэлектрик экспериментально наблюдается во многих материалах [43], но необычным является то, что в исследованных нами образцах переход металл–диэлектрик совершается с „металлическим“ характером проводимости при низких температурах и „диэлектрическим“, или активационным — при более высоких температурах. В литературе [43–49] известны случаи подобного „необычного“ температурного поведения электропроводности. Поляроны малого радиуса ведут себя при низких температурах подобно свободной частице с возросшей массой, а при высоких температурах ($kT > hv/2$ (ν — частота фонона) двигаются термически активированными прыжками [42]. Поскольку рассматриваемые нами объекты являются неполярными веществами, эту версию можно отклонить.

В работах [46–48] предполагается, что проводимость в слоистом кристалле в направлении перпендикулярном слоям осуществляется параллельно по двум каналам — „металлическому“ и „активационному“. В рамках этой модели предполагается, что перенос заряда происходит по конкурирующим между собой узким проводящим нитевидным путям и широким областям разупорядочения посредством стимулированных фононами прыжков носителей заряда по локализованным состояниям. При низких температурах доминирует проводимость по узким „металлическим“ каналам. Однако, наблюдаемый в этих работах эффект приходится на относительно высокие температуры — $T \approx 150$ K. В [49] продемонстрировано, что для слабоупорядоченных систем, каковыми являются легированные твердые растворы, возможно наблюдение при низких температурах (обычно ниже

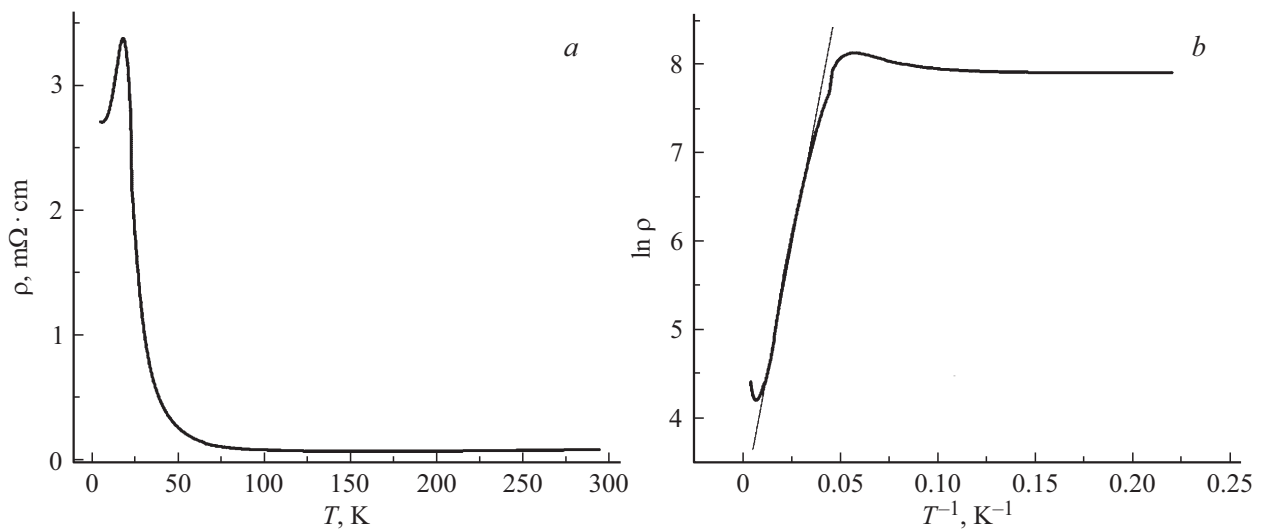


Рис. 6. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 1 at.% Mn, после отжига.

5–10 К) квантового интерференционного явления — слабой антилокализации, при котором с понижением температуры сопротивление уменьшается. Однако в этом случае при приложении внешнего магнитного поля должно наблюдаться положительное магнитосопротивление с характерной полевой зависимостью.

В работах [44,45] показано, что аналогичный рис. 6, *a* горб при температурах 25–30 К в температурной зависимости $\rho(T)$ наблюдается в кристаллах германия Ge, легированных сурьмой Sb. „Металлический“ характер проводимости объясняется наличием узкой примесной зоны. При высоких температурах определяющую роль играет проводимость по зоне проводимости с высокой подвижностью электронов, затем наблюдается активационная проводимость вследствие экспоненциального уменьшения концентрации электронов до тех пор, пока зонная проводимость не сравняется с примесной проводимостью, а при низких температурах доминирует проводимость по примесной зоне. Следует отметить, что в предыдущих исследованиях твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ также было установлено наличие горбов в температурной зависимости $\rho(T)$ [5]. Положение максимума горба зависит от содержания атомов Sb и варьируется между 30 и 50 К. Объяснение низкотемпературной „металлической“ проводимости также основывается на наличие примесной зоны. Это качественно понять возможно, если обратиться к выражениям энергии ионизации E_i (1) и радиуса Бора a_B (2) связанного электрона вблизи примесного иона [5]:

$$E_i(\text{eV}) = 13.6 \cdot \left(\frac{m^*}{m_0}\right) \frac{1}{\varepsilon_r^2}, \quad (1)$$

$$a_B(\text{cm}) = 0.53 \cdot \left(\frac{m_0}{m^*}\right) \cdot \varepsilon_r \cdot 10^{-8}. \quad (2)$$

Учитывая, что из экспериментов по циклотронному резонансу эффективная масса электронов $m^* = 0.01m_0$,

а также большую величину диэлектрической постоянной в этих кристаллах $\varepsilon_r = 100$ [50], получим малую энергию ионизации $E_i = 10^{-5}$ eV и большой боровский радиус $a_B = 530$ nm. Такой большой боровский радиус приводит к формированию примесной полосы уже при малых концентрациях примесей n_i . Условие сильного легирования $a_B^3 n_i \gg 1$ [51] выполняется при достаточно малых концентрациях $10^{13} - 10^{14}$ cm^{-3} примеси. Вследствие этого происходит перекрытие примесной полосы с зоной проводимости и проводимость при низких температурах имеет „металлический“ характер.

Температурные зависимости удельного сопротивления твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированного 3 at.% Mn, после термического отжига представлены на рис. 7, *a*. Как видно из рис. 7, *a*, после термического отжига температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ демонстрирует „металлической“ характер во всем исследованном интервале температур, однако особенность в виде горба (рис. 5, *a*) исчезает — остается лишь перегиб при температуре $T = 25$ К.

По-видимому, термический отжиг, вопреки ожиданиям, приводит к еще большему разупорядочению в расположении магнитных атомов.

На рис. 7, *b* приведена зависимость от магнитного поля поперечного магнитосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) при $T = 5$ К для подвергнутых термическому отжигу образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных 3 at.% Mn. Как видно из рис. 7, *b*, магнитосопротивление большое и при магнитном поле $B = 0.4$ Т наблюдается увеличение удельного сопротивления на 25% ($\Delta\rho/\rho = 0.25$), что свидетельствует о большой подвижности носителей заряда. Из рис. 7, *b* также хорошо видна характерная лоренцовская квадратичная зависимость магнитосопротивления от магнитного поля B :

$$\Delta\rho/\rho = \mu^2 B^2, \quad (3)$$

здесь μ — подвижность носителей заряда.

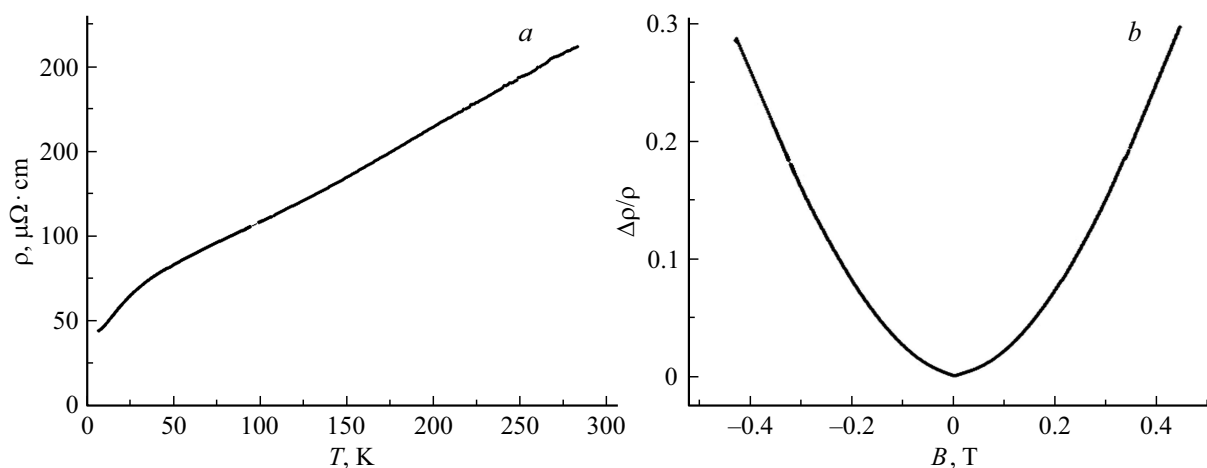


Рис. 7. Твердый раствор $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированный 3 at.% Mn, после термического отжига: *a*) температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$; *b*) полевая зависимость поперечного магнитосопротивления ($\Delta\rho/\rho$) при температуре $T = 5$ К.

Оцененная из (3) подвижность μ оказалась примерно равной $1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ при температуре $T = 5$ К. Аналогичная величина получается для подвижности μ также из соотношения

$$\sigma = en\mu = 1/\rho, \quad (4)$$

здесь n — концентрация носителей заряда.

Из экспериментов Холла было определено, что концентрация для данного образца $n = 7.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

4. Заключение

Таким образом, нами были получены монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированных 1 и 3 at.% магнитными атомами Mn. Данные рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния хорошо согласуются с известными из литературы данными для нелегированных твердых растворов $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$. В твердом растворе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированном 1 at.% Mn выявлен активационный характер проводимости с энергией активации 10 meV. Новизна полученных результатов заключается в том, что в твердом растворе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированном 3 at.% Mn в температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ наблюдается „металлический“ тип проводимости во всем исследованном интервале температур 5–300 К с особенностью в виде горба при температуре 25 К. Реакция этой особенности на приложенные внешние магнитные поля свидетельствует о ее магнитной природе. Показано, что при величине внешнего магнитного поля $H = 200$ Ое горб на зависимости $\rho(T)$ исчезает.

После термического отжига этих же образцов в температурной зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ происходят значительные изменения. В твердом растворе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированном 1 at.% Mn активационный характер проводимости при температурах ниже 100 К сохраняется с энергией активации 9.5 meV, однако при более низких температурах (ниже 20 К) зависимость

удельного сопротивления $\rho(T)$ сменяется на „металлический“ тип проводимости. Это обусловлено наличием примесной зоны. Из-за малой эффективной массы носителей заряда ($m^* = 0.01m_e$) и большой диэлектрической постоянной ($\epsilon_r = 100$) происходит существенное увеличение боровского радиуса связанного электрона вблизи примесного иона до величины 530 nm. Вследствие этого условие сильного легирования $a_B^3 n_i \gg 1$ выполняется при достаточно малых концентрациях примеси. Таким образом, происходит возникновение примесной зоны и ее перекрытие с зоной проводимости и проводимость при низких температурах имеет „металлический“ характер. После термического отжига температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ в твердом растворе $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, легированном 3 at.% Mn продолжает демонстрировать „металлический“ характер во всем исследованном интервале температур, однако особенность в виде горба исчезает и остается лишь перегиб при температуре $T = 25$ К. По-видимому, термический отжиг, способствует разупорядочению в расположении магнитных атомов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (гранты № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1 и № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.J. Tichovoisky, J.G. Mavroides. Solid State Commun. **7**, 13, 927 (1969).
- [2] G. Oelgart, R. Herrmann. Phys. Status Solidi B **75**, 1, 189 (1976).

- [3] M.R. Ellett, R.B. Horst, L.R. Williams, K.F. Cuff. Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors. Kyoto (1966). J. Phys. Soc. Jpn. 21 Suppl. 666 (1966).
- [4] P.W. Chao, H.T. Chu, Y.H. Kao. Phys. Rev. B **9**, 10, 4030 (1974).
- [5] B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, S. Scherrer. J. Phys. Chem. Solids **57**, 1, 89 (1996).
- [6] B. Lenoir, H. Scherrer, T. Caillat. Semicond. Semimet. **69**, 101 (2001).
- [7] G. Oelgart, G. Schneider, W. Kraak, R. Herrmann. Phys. Status Solidi B **74**, 1, K75 (1976).
- [8] W. Kraak, G. Oelgart, G. Schneider, R. Herrmann. Phys. Status Solidi B **88**, 1, 105 (1978).
- [9] A.L. Jain. Phys. Rev. **114**, 6, 1518 (1959).
- [10] G.E. Smith, R. Wolfe. J. Appl. Phys. **33**, 3, 841 (1962).
- [11] A.M. Ibrahim, D.A. Thomson. Mater. Chem. Phys. **12**, 1, 29 (1985).
- [12] F.D. Rosi. Solid-State Electronics **11**, 9, 833 (1968).
- [13] D.A. Wright. Metallurg. Rev. **15**, 1, 147 (1970).
- [14] Sh. Gao, J. Gaskins, X. Hu, K. Tomko, P. Hopkins, S.J. Poon. Sci. Rep. **9**, 14892 (2019).
- [15] M.N. Norizan, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta. Mater. Transact. **60**, 6, 1072 (2019).
- [16] A.M. Ahmed, H.F. Mohamed, A.K. Diab, E.Y. Omar. Inf. Sci. Lett. **12**, 1, 149 (2023).
- [17] E. Gunes, B. Landschreiber, D. Hartung, M.T. Elm, C. Rohner, P.J. Klar, S. Schlecht. J. Elektron. Mater. **43**, 6, 2127 (2014).
- [18] C.Y. Wu, J. Han, L. Sun, H. Gong. J. Mater. Chem. C **8**, 2, 581 (2020).
- [19] Z. Chi, Y.-Ch. Lau, X. Xu, T. Ohkubo, K. Hono, M. Hayashi. Sci. Adv. **6**, 10, 2324 (2020).
- [20] E. Rongione, L. Baringthon, D. She, G. Patriarche, R. Lebrun, A. Lemaitre, M. Morassi, N. Reyren, M. Micica, J. Mangeney, J. Tignon, F. Bertran, S. Dhillon, P. Le Fevre, H. Jaffres, J.-M. George. Adv. Sci. Early View 2301124 (2023).
- [21] S. Rho, H. Park, J. Park, K. Jeong, H. Kim, S.-B. Hong, J. Kim, H.W. Lim, Y. Yi, Ch. Kang, M.-H. Cho. Adv. Funct. Mater. Early View 2300175 (2023).
- [22] Zhao, F. Jiang, H. Hong, D. Wang, Q. Li, Y. Meng, Z. Huang, Y. Guo, X. Li, A. Chen, R. Zhang, Sh. Zhang, J.C. Ho, Z. Yao, W. Liu, Ch. Zhi. Mater. Today **51**, 87 (2021).
- [23] L. Fu, C.L. Kane, E.J. Mele. Phys. Rev. Lett. **98**, 10, 106803 (2007).
- [24] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B **76**, 4, 045302 (2007).
- [25] J.C.Y. Teo, L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B **78**, 4, 045426 (2008).
- [26] A.A. Taskin, Y. Ando. Phys. Rev. B **80**, 8, 085303 (2009).
- [27] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J.H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer, C.L. Kane, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. Science **323**, 5916, 919 (2009).
- [28] Y.L. Chen, J.-H. Chu, J.G. Analytis, Z.K. Liu, K. Igarashi, H.-H. Kuo, X.L. Qu, S.K. Mo, R.G. Moore, D.H. Lu, M. Hashimoto, T. Sasagawa, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. Science **329**, 5992, 659 (2010).
- [29] J. Maciejko, X.L. Qi, H.D. Drew, S.C. Zhang. Phys. Rev. Lett., **105**, 16, 166803 (2010).
- [30] W.-K. Tse, A.H. MacDonald. Phys. Rev. B **82**, 16, 161104 (2010).
- [31] W.-K. Tse, A.H. MacDonald. Phys. Rev. Lett. **105**, 5, 057401 (2010).
- [32] T. Fan, M. Tobah, T. Shirokura, N.H.D. Khang, P.N. Hai. Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 6, 063001 (2020).
- [33] L. Aggarwal, P. Zhu, T.L. Hughes, V. Madhavan. Nature Commun. **12**, 1, 4420 (2021).
- [34] D. Sadek, R. Daubriac, C. Durand, R. Monflier, Q. Gravelier, A. Proietti, F. Cristiano, A. Arnoult, S.R. Plissard. Cryst. Growth Des. **22**, 8, 5081 (2022).
- [35] L. Baringthon, T.H. Dang, H. Jaffrès, N. Reyren, J.-M. George, M. Morassi, G. Patriarche, A. Lemaitre, F. Bertran, P. Fèvre. Phys. Rev. Mater. **6**, 074204 (2022).
- [36] H. Okamoto. J. Phase Equilib. Diffus. **33**, 6, 493 (2012).
- [37] P. Kainzbauer, K.W. Richter, H.S. Effenberger, G. Giester, H. Ipser. J. Phase Equilibria Diffusion **40**, 4, 462 (2019).
- [38] R.N. Zitter, P.C. Watson. Phys. Rev. B **10**, 2, 607 (1974).
- [39] P. Cucka, C.S. Barrett. Acta Cryst. **15**, 9, 865 (1962).
- [40] H.A. Абдуллаев, С.Ш. Кахраманов, Т.Г. Керимова, К.М. Мустафаева, С.А. Немов. ФТП, **43**, 2, 156 (2009). [N.A. Abdullayev, S.Sh. Kakhramanov, T.G. Kerimova, K.M. Mustafaeva, S.A. Nemov. Semiconductors **43**, 2, 145 (2009).]
- [41] M.M. Otrokov, I.I. Klimovskikh, H. Bentmann, D. Estyunin, A. Zeugner, Z.S. Aliev, S. Gaß, A.U.B. Wolter, A.V. Koroleva, A.M. Shikin, M. Blanco-Rey, M. Hoffmann, I.P. Rusinov, A.Y. Vyazovskaya, S.V. Eremeev, Y.M. Koroteev, V.M. Kuznetsov, F. Freyse, J. Sánchez-Barriga, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly, N.T. Mamedov, N.A. Abdullayev, V.N. Zverev, A. Alfonsov, V. Kataev, B. Bchner, E.F. Schwier, S. Kumar, A. Kimura, L. Petaccia, G. Di Santo, R.C. Vidal, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, C.H. Min, S. Moser, T.R.F. Peixoto, F. Reinert, A. Ernst, P.M. Echenique, A. Isaeva, E.V. Chulkov. Nature **576**, 7787, 416 (2019).
- [42] I.I. Klimovskikh, M.M. Otrokov, D. Estyunin, S.V. Eremeev, S.O. Filnov, A. Koroleva, E. Shevchenko, V. Voroshnin, A.G. Rybkin, I.P. Rusinov, M. Blanco-Rey, M. Hoffmann, Z.S. Aliev, M.B. Babanly, I.R. Amiraslanov, N.A. Abdullayev, V.N. Zverev, A. Kimura, O.E. Tereshchenko, K.A. Kokh, L. Petaccia, G. Di Santo, A. Ernst, P.M. Echenique, N.T. Mamedov, A.M. Shikin, E.V. Chulkov. npj Quantum Mater. **5**, 54 (2020).
- [43] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). [N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Oxford, Clarendon Press, (1971).
- [44] T. Kurosawa, M. Matsui, W. Sasaki. J. Phys. Soc. Jpn. **42**, 5, 1622 (1977).
- [45] Y. Ootuka, A. Kawabata. Prog. Theor. Phys. Suppl. **84**, 249 (1985).
- [46] C. Uher, L.M. Sander. Phys. Rev. B **27**, 2, 1326 (1983).
- [47] H.A. Абдуллаев, Н.М. Абдуллаев, Х.В. Алигулиева, Т.Г. Керимова, Г.С. Мехдиев, С.А. Немов. ФТП **45**, 1, 38 (2011). [N.A. Abdullayev, N.M. Abdullayev, Kh.V. Aliguliyeva, T.G. Kerimova, G.S. Mehdiyev, S.A. Nemov. Semiconductors **45**, 1, 37 (2011).
- [48] H.A. Абдуллаев, К.М. Джафарли, Х.В. Алигулиева, Л.Н. Алиева, С.Ш. Кахраманов, С.А. Немов. ФТП **51**, 7, 981 (2017). [N.A. Abdullaev, K.M. Jafarli, Kh.V. Aliguliyeva, L.N. Aliyeva, S.Sh. Kahrmanov, S.A. Nemov. Semiconductors **51**, 7, 942 (2017)].
- [49] С.И. Дорожкин, А.А. Капустин, С.С. Мурзин. Письма в ЖЭТФ **97**, 3, 170 (2013). [S.I. Dorozhkin, A.A. Kapustin, S.S. Murzin. JETP Lett. **97**, 3, 149 (2013).
- [50] W.S. Boyle, A.D. Brailsford. Phys. Rev. **120**, 6, 1943 (1960).
- [51] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). [B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer Series in Solid-State Sciences (1984). V. 45].

Редактор Т.Н. Василевская