

УДК 621.315

Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора

© 2022 г. А. А. Харченко¹, Ю. А. Федотова¹, В. Ю. Слабухо², А. К. Федотов^{1,✉},
А. В. Пашкевич^{1,2}, И. А. Свито², М. В. Бушинский³

¹ НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220004, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Республика Беларусь

³ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

✉ Автор для переписки: fedotov@bsu.by

Аннотация. Исследованы монокристаллы черного фосфора (b-P) с *n*-типом электрической проводимости, изготовленные в установке высокого давления (~1 ГПа) с шестью алмазными наковальнями при температуре 800 °С. Время синтеза составило 12 ч. Зависимости электрической проводимости $\sigma(T, B)$ и постоянной Холла $R_h(T, B)$ от температуры в диапазоне $2 < T < 300$ К и от магнитного поля с индукцией $0 < B < 8$ Тл рассмотрены на основе однозонной и двухзонной моделей. Подгонка экспериментальных кривых $\sigma(T, B)$ и $R_h(T, B)$ на основе этих моделей указывает на следующие главные особенности исследованных монокристаллов: (1) собственный характер проводимости, (2) приблизительное равенство концентраций и подвижностей электронов и дырок, (3) анизотропия проводимости, концентрации и подвижности электронов и дырок, а также (4) сочетание отрицательного и положительного вкладов в магнитосопротивление (МС, магниторезистивный эффект). В нулевом магнитном поле и при температуре ниже 50—70 К коэффициент анизотропии ($\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$) положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный вследствие специфического сочетания температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда, движущихся вдоль кристаллографических осей *a* и *c*. Показано, что отрицательный знак относительного МС преобладает при $T < 25$ К и $B < 6$ Тл и, предположительно, обусловлен эффектами сильной локализации вследствие структурного беспорядка. Положительный знак МС (положительный магниторезистивный эффект) обусловлен движением носителей заряда под действием силы Лоренца и проявляется при температурах выше 25 К и в магнитных полях 6—8 Тл.

Ключевые слова: черный фосфор, анизотропия проводимости, магнитосопротивление, электротранспорт, двухзонная модель

Для цитирования: Харченко А.А., Федотова Ю.А., Слабухо В.Ю., Федотов А.К., Пашкевич А.В., Свито И.А., Бушинский М.В. Электрические и гальваномагнитные свойства монокристаллов черного фосфора. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 5—22. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-5-22>

Electrical and galvanomagnetic properties of black phosphorus single crystals

A. A. Kharchenko¹, J. A. Fedotova¹, V. Yu. Slabukho², A. K. Fedotov^{1,✉},
A. V. Pashkevich^{1,2}, I. A. Svito², M. V. Bushinsky³

¹ *Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus*

² *Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus*

³ *Scientific-Practical Materials Research Centre of the NAS of Belarus,
19 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus*

✉ *Corresponding author: fedotov@bsu.by*

Abstract. Black phosphorus (b-P) single crystals having the *n*-type electrical conductivity produced in a high pressure set-up (~1 GPa) with six diamond anvils at 800 °C for 12 h have been studied. The electrical conductivity $\sigma(T, B)$ and the Hall constant $R_H(T, B)$ have been analyzed within one-band and two-band models as functions of temperature in the $2 < T < 300$ K range and magnetic field in the $0 < B < 8$ T range. Fitting of the experimental $\sigma(T, B)$ and $R_H(T, B)$ curves suggests the following key properties of the crystals: (1) intrinsic conductivity type, (2) approximately equal electron and hole concentrations and mobilities, (3) anisotropic behavior of electron and hole conductivities, concentrations and mobilities and (4) combination of negative and positive contributions to magnetoresistance (magnetoresistive effect, MR). In a zero magnetic field the anisotropy coefficient $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)] / \sigma_c(T)$ below 50–70 K is positive whereas above 220 K its sign changes to negative due to a specific combination of the temperature dependences of carrier concentration and mobility. It has been shown that the negative sign of relative MR (negative magnetoresistive effect) dominates at $T < 25$ K and $B < 6$ T and is presumably caused by the effects of strong localization resulting from structural disorder. The positive MR sign (positive magnetoresistive effect) is associated with the Lorentz mechanism of carrier movement and exhibits itself above 25 K in 6–8 T magnetic fields.

Keywords: black phosphorus, conductivity anisotropy, magnetoresistance, carrier transport, two-band model

For citation: Kharchenko A.A., Fedotova J.A., Slabukho V.Yu., Fedotov A.K., Pashkevich A.V., Svito I.A., Bushinsky M.V. Electrical and galvanomagnetic properties of black phosphorus single crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 5–22. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-5-22>

Введение

Черный фосфор (b-P) при атмосферном давлении является одной из наиболее стабильных аллотропных модификаций фосфора, относящейся к семейству материалов со слоистой двумерной структурой нового типа [1–3]. На рис. 1 приведено схематическое изображение кристаллической решетки монокристаллического b-P. Из рис. 1 видно, что его кристаллическая решетка является орторомбической (*Cmca*) с восемью атомами на элемен-

тарную ячейку и имеет двухслойную структуру складчатого (гофрированного) типа с системой параллельных гребней и провалов [6]. Атомы фосфора в слоях связаны с тремя ближайшими соседями ковалентными связями из неспаренных электронов. Согласно работам [7–9], углы между связями составляют $\theta_{213} = 96,34^\circ$ и $\theta_{145} = 102,09^\circ$, длины связей — $d_1 = 0,2224$ нм и $d_2 = 0,2244$ нм, а параметры решетки вдоль кристаллографических осей — $a = 0,4376$ нм, $b = 1,0478$ нм и $c = 0,3314$ нм. Сами слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса,

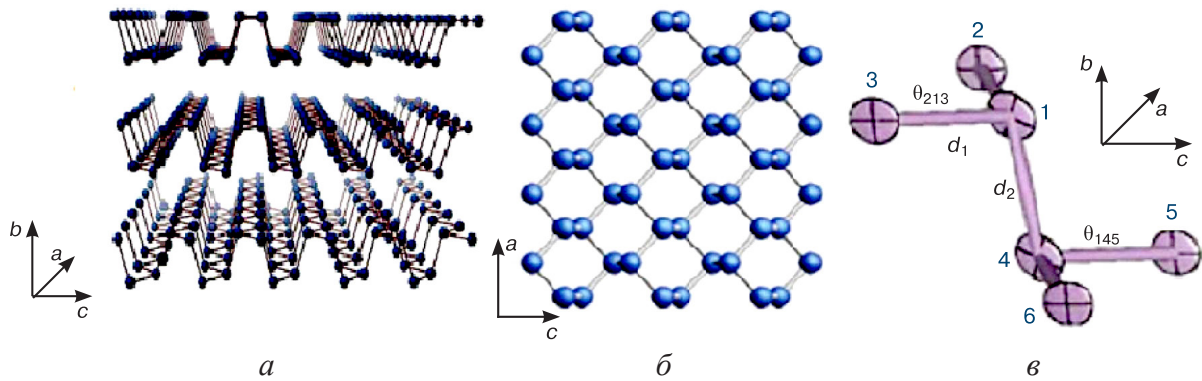


Рис. 1. Схематические изображения слоистой гофрированной структуры (а), вида сверху одного слоя (б) и фрагмента слоя (в) в решетке b-P [4, 5]

Fig. 1. (a) Schematic of ruffled layered structure, (b) layer top view and (v) layer fragment in b-P lattice [4, 5]

и расстояния между ними примерно на 50 % больше межатомных расстояний внутри слоев, что очевидно из сопоставления приведенных выше значений параметров элементарной ячейки.

Как следует на рис. 1, а, расположение атомов внутри кристаллической решетки черного фосфора дает два неэквивалентных направления: в виде «зигзага» (ZZ, параллельно гребням атомов) и в виде «кресла» (AC, перпендикулярно к гребням) [8, 10]. Эту неэквивалентность обычно характеризуют тремя осями a , b и c : оси a и c параллельны слоям и перпендикулярны друг другу и оси b , ось b в этом случае перпендикулярна слоям.

Черный фосфор в массивном (объемном) виде начал изучаться после того, как П. У. Бриджмен впервые синтезировал его в 1914 г., используя высокие давления и температуры [11]. Однако в двухтысячных годах, когда впервые была использована слоистость b-P и некоторые другие особенности его электропроводности (см. ниже), началось интенсивное изучение двумерных однослойных и мультислойных структур, подобных графену и слоистым халькогенидам переходных металлов (см. библиографические списки в монографиях и обзорах [1, 12—16]). Низкоразмерный b-P (получивший название «фосфорен») представляет большой интерес из-за таких его привлекательных свойств, как прямозонность, наличие узкой и регулируемой запрещенной зоны (от 0 до 0,3 эВ), высокая подвижность носителей заряда, сильная анизотропия в плоскости слоев, соединяемых связями Ван-дер-Ваальса, а также большая удельная поверхность. Кроме того, прикладное значение имеют интересные фототермические свойства, биосовместимость, биоразлагаемость и другие свойства фосфорена [17—19]. В связи с этим особое внимание исследователей фосфорена направлено на приложения в области преобразования и хранения энергии, выделения кислорода, электроники, оптоэлектроники, фотокаталитического гидрирования, расщепления

воды, использования в термоэлектрических генераторов и т. д.

Несмотря на очевидные успехи исследования фосфорена, в понимании и объяснении ряда свойств (в первую очередь, электрических) объемных кристаллов b-P по-прежнему остался ряд «незакрытых» вопросов. Ниже представлено краткое резюме имеющихся в литературе данных по электрическим свойствам массивных поли- и монокристаллов черного фосфора, полученных разными методами.

Статьи по свойствам объемного черного фосфора можно условно разделить на 2 группы — с 1914 по примерно 1990 год [2, 6, 20—24] и после 2014 года [1, 3—5, 7—19, 25—33], когда к b-P вновь усилился интерес в связи с появлением более совершенных монокристаллических образцов. Из литературы известно большое количество результатов по изучению удельного электрического сопротивления и эффекта Холла массивных кристаллов b-P в широком диапазоне температур и магнитных полей [20—28], а также при разных давлениях. Эти исследования показали, что при комнатной температуре электрическое сопротивление ρ_{300} и холловская подвижность μ_{300} массивных кристаллов b-P имеют довольно большой разброс значений, который соответствует диапазонам 0,02—60 Ом · см и 30—4000 см²/(В · с) соответственно. Такой широкий интервал указанных выше величин обусловлен, в первую очередь, разным структурным совершенством изучаемых кристаллов. В работах [20—28, 33] при исследовании $\rho(T)$ массивных образцов b-P в широком диапазоне температур (2—725 К) обнаружен достаточно сложный характер температурных зависимостей удельного электрического сопротивления $\rho(T)$. Согласно работам [20—28, 33], при повышении температуры $\rho(T)$ сначала снижается до тех пор, пока температура не достигнет минимума примерно при 60—100 К, а затем увеличивается и, достигнув максимума при ~250—500 К, снова начинает уменьшаться с ростом температуры.

Хотя описанная тенденция изменения удельного сопротивления с температурой довольно сложна, а области температур, где наблюдаются минимум и максимум $\rho(T)$, сильно различаются, однако, в целом, результаты качественно согласуются между собой.

Как было отмечено выше, из результатов работ [20, 24, 25, 27, 29—33] следует (см. например, рис. 3), что слоистость монокристаллов b–P проявляется в высокой степени анизотропии электропереноса, существенно влияя на характер кривых зависимостей постоянной Холла $R_H(T, B)$, а также $\rho(T, B)$ и $\mu(T, B)$ от температуры и магнитного поля при пропускании электрического тока вдоль трех разных осей (a , b и c) кристаллов. Исследования [2, 20, 23, 24, 25, 26, 29—37], показали, что в ac -плоскости монокристалла электропроводность и подвижность всегда выше, и, в целом, они уменьшаются в соответствии с последовательностью $\sigma_c > \sigma_a > \sigma_b$ [2, 23, 24, 33].

Как отмечалось в работе [24], разброс значений удельного электрического сопротивления и подвижности носителей заряда может быть обусловлен не только разным качеством кристаллов, но и выборкой и точностью ориентации осей кристаллов относительно направления пропускания тока через них. Влияние дефектности в кристаллах b–P на анизотропию электрических свойств детально было изучено в работах [2, 24, 33]. Авторы работ [2, 24, 33] показали, что разброс данных по удельному электрическому сопротивлению вдоль оси b (перпендикулярно к слоям, соединенным связями Ван-дер-Ваальса) и противоречие с результатами по изучению эффективных масс носителей заряда (особенно при понижении температуры) обусловлены наличием дефектов упаковки и других типов несовершенств в кристаллах вдоль этой оси. Кроме того, согласно работам [20, 30, 36], анизотропия атомной структуры черного фосфора приводит к сильной анизотропии закона дисперсии и эффективной массы носителей заряда в разрешенной зоне, что также обуславливает зависимость подвижности носителей заряда и проводимости от ориентации не только в монокристаллах, но и в одно- и многослойных образцах b–P.

Важную роль в понимании механизмов электропереноса в анизотропных полупроводниках и полуметаллах (особенно с нетривиальными законами дисперсии носителей заряда) играет их поведение в магнитном поле. Первые результаты исследования магниторезистивного эффекта в кристаллах b–P, насколько нам известно, были проведены в ряде ранних публикаций [23, 24], в которых было отмечено сосуществование двух вкладов в магниторезистивный эффект $MR = [\rho(B) - \rho(0)]/\rho(0) \times 100\%$: положительного (**ПМР**) при высоких ($T > 77$ К) температурах и отрица-

тельного (**ОМР**) при уменьшении температуры (при $T < 4$ К). Появившиеся после 2014 г. немногочисленные исследования [20, 32—40] содержали противоречивые результаты по поведению электрического сопротивления в монокристаллах черного фосфора в магнитном поле. Наиболее детальное исследование МР было проведено в работе [35] при следующих условиях эксперимента: ток был направлен вдоль оси c , а вектор B — перпендикулярен плоскости ac монокристалла. В работе [35] сообщалось об отсутствии ОМР и наблюдении гигантского ПМР, достигавшего 510 % в магнитном поле с индукцией $B = 7$ Тл при $T = 30$ К. Авторы работы [35] отмечали, что изученный монокристалл характеризовался переходом от параболической (лоренцевой) к линейной зависимости $\rho(B)$. Вследствие неоднородности изученных монокристаллов, линейный магнеторезистивный эффект (**ЛМР**) был приписан влиянию крупномасштабного потенциального рельефа (**КМР**), который приводил к флуктуациям подвижности носителей заряда. Параболический лоренцев вклад в ПМР, преобладавший при $B < B_L$, подтверждался выполнением правила Колера [37], что указывает на существование единственного процесса рассеяния в исследованном монокристалле b–P.

В работе [38] был подтвержден переход от ПМР к ОМР в результате охлаждения монокристалла черного фосфора ниже 10 К, который наблюдался в области индукций магнитного поля B до 5 Тл. При более высоких температурах значения ПМР росли с увеличением температуры, и после достижения максимума порядка 100 % при 40 К ПМР вклад падал с ростом температуры до ~10 % при 300 К. Кроме того, в работе [37] отмечалось, что значение ПМР всегда было выше при ориентации вектора индукции параллельно оси c по сравнению с значением аналогичной величины для ориентации B параллельно оси b . В работе [38, 39] были отмечены две интересные особенности влияния магнитного поля на перенос носителей заряда под действием электрического поля:

1. Продольный вклад в тензор сопротивления $\rho_{xx}(B)$ с ростом магнитного поля в области ПМР не переходит к насыщению, а в области ОМР — наоборот насыщается.

2. Холловское сопротивление $\rho_{xy}(B)$ линейно растет с увеличением магнитного поля при температурах 3 и 300 К, но становится нелинейным во всей области промежуточных температур 20—200 К.

Особенность поведения $\rho_{xx}(B)$ в магнитном поле в первом случае приводит к необходимости его описания двумя моделями — классической модели сетки резисторов (как следствие беспорядка) и модели магнитных поляронов (следствие высокоомности кристалла) [38, 39]. Первая модель преоб-

ладает при более высоких температурах, а вторая — при низких.

Особенность поведения $\rho_{xy}(B)$ в магнитном поле во втором случае объясняется на основе двухзонных моделей проводимостей с участием двух типов носителей заряда.

Анализ литературы по переносу носителей заряда в объемных кристаллах черного фосфора дает широкий спектр моделей, на основе которых строится описание их электрических свойств. Следует отметить, что в контексте температурных зависимостей удельного электрического сопротивления, а также магниторезистивного эффекта и эффекта Холла, эффекта Зеебека и других вопросов о влиянии на них технологических особенностей получения кристаллов b-P (в первую очередь, давления, температуры, длительности и атмосферы синтеза), а также их дефектного состояния (моно- или поликристалл, тип и количество других дефектов, деформации), режимов измерения (число циклов нагрев-охлаждение, время и атмосфера хранения) в литературе рассмотрен явно недостаточно. Именно поэтому ряд вопросов относительно природы формирования электрических свойств массивных кристаллов так и не был прояснен до конца, вплоть до настоящего времени.

Ниже представлены результаты исследования температурных зависимостей электропроводности, магнитосопротивления и эффекта Холла нескольких объемных монокристаллов b-P из одной партии, изготовленной компанией 2D Semiconductors (США).

Образцы и методы исследования

Монокристаллы были изготовлены в установке высокого давления (~1 ГПа) с шестью алмазными

наковальнями при температуре 800 °С (время синтеза составляло 12 ч) по методике, близкой к описанной в работе [41]. Структура кристаллов была паспортизована производящей компанией методами рентгеновского дифракционного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2).

Стандартные измерения электросопротивления $R(T, B)$ и постоянной Холла $R_h(T, B)$ монокристаллов черного фосфора проводили в области температур $2 < T < 300$ К и индукции магнитного поля $0 \leq B < 8$ Тл. Измерения выполняли на прямоугольных образцах, длинные ребра которых (и, следовательно, направления вектора тока) были направлены или вдоль кристаллографической оси a (образец 1), или вдоль оси c (образец 2), а вектор \mathbf{B} всегда был перпендикулярен плоскости ac , т. е. направлен вдоль оси b . Зависимости $R(T, B)$ и $R_h(T, B)$ определяли с помощью бескриогенной измерительной системы компании Cryogenics Ltd (Великобритания) на базе рефрижератора замкнутого цикла. При измерениях ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял определять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 мкОм до 10 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0,0005 К и имеющими воспроизводимость 0,001 К. Стабилизацию и измерение температуры осуществляли с помощью контроллера LakeShore 331. Точность измерения удельной проводимости σ и постоянной Холла R_h была не хуже 5 %, что определялось в основном неточностью измерения геометрических размеров образцов, ширины потенциальных электрических контактов и расстояний между ними. Как показали измерения эффекта Холла и знака эффекта Зеебека при

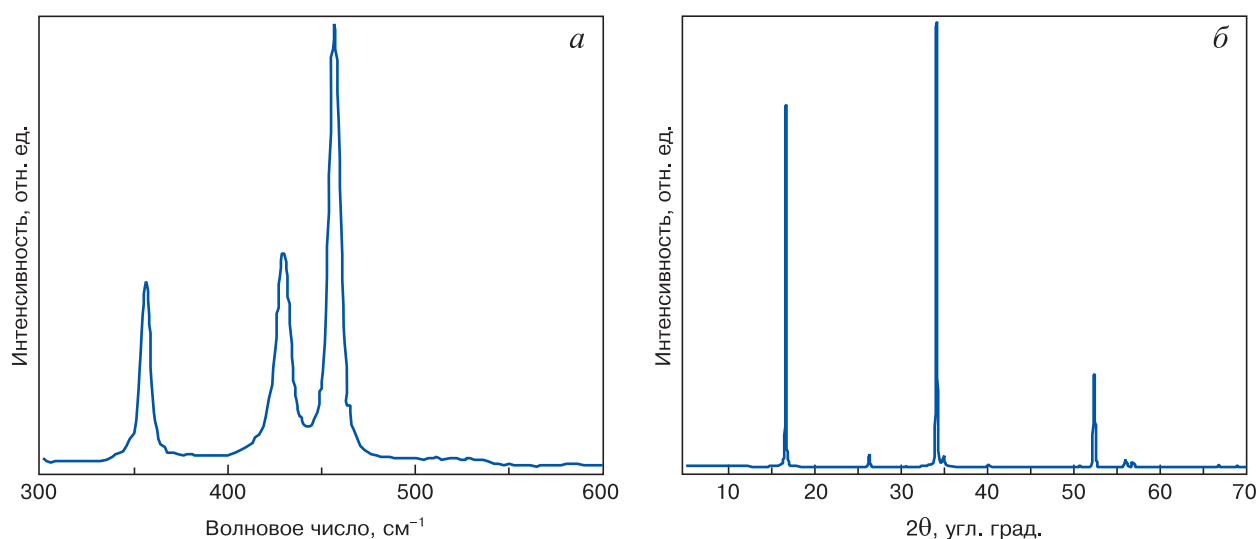


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) монокристаллического черного фосфора

Fig. 2. (a) Raman spectrum and (b) X-ray diffraction pattern of black phosphorus single crystal

комнатной температуре, исследованные кристаллы характеризовались n -типом проводимости. Неизменность знака эффекта Холла свидетельствовала о преобладании электронного типа проводимости во всем диапазоне изученных температур. Для проверки качества контактов на всех образцах выполняли предварительное измерение вольт-амперных характеристик при $T = 300$ К, которые оказались линейными при токах менее 1 мА.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены типичные температурные зависимости проводимости и постоянной Холла для двух кристаллов (образцы 1 и 2), ток в которых был ориентирован вдоль длинных ребер (вдоль осей a и c соответственно, а магнитное поле всегда было перпендикулярно широкой грани, т. е. плоскости ac).

Исследования показали, что в изученных образцах b -P наблюдается сильная анизотропия проводимости, которая проявляется, в первую очередь, в различии характера поведения кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$ в изученной области температур при ориентации вектора тока вдоль осей a или c соответственно. Как следует из рис. 3, a , при пропускании тока вдоль оси c ход кривой $\sigma_c(T)$ для образца 2 во всем интервале температур 2—300 К (кривая 2) соответствует поведению, характерному для полупроводника. В то же время, характер зависимости $\sigma_a(T)$ у образца 1 (т. е. при пропускании тока вдоль оси a , рис. 3, a , кривая 1) выше температур 50—70 К практически аналогичен зависимости $\sigma(T)$ металла. При этом в полупроводниковой области всегда

$\sigma_a(T) > \sigma_c(T)$, т. е. наличие «гребней» в атомной структуре b -P создает дополнительные барьеры на пути движения носителей заряда. В области температур ниже 50—70 К коэффициент анизотропии $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$ положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный, так что кривая $\sigma_a(T)$ на рис. 3, a лежит ниже $\sigma_c(T)$. Дополнительной особенностью кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$ является их стремление к насыщению при охлаждении образцов ниже 10 К (см. вставку на рис. 3, a).

Исследования показали, что $R_h(B)$ в полях выше 1 Тл при всех температурах практически не зависит от величины магнитного поля. На рис. 3, b представлены температурные зависимости постоянной Холла $R_h(T)$ в магнитном поле с индукцией $B = 8$ Тл для образцов 1 и 2. Схожее поведение этих зависимостей указывает на слабую анизотропию: измеренная вдоль оси a кривая $R_h(T)$ в среднем оказалась не более чем на 20 % ниже соответствующей кривой, измеренной вдоль оси c . Поскольку в случае одного типа носителей заряда концентрация последних обратно пропорциональна постоянной Холла, такое поведение $R_h(T)$ в области низких температур коррелирует с поведением кривых $\sigma_a(T)$ и $\sigma_c(T)$. Кроме того, из вставки к рис. 3, b следует, что температурный ход холловской концентрации электронов $1/eR_h$ (8 Тл в аррениусовом масштабе линеаризуется в области температур выше 70 К, что позволило оценить энергию ионизации дефектов E_i и эффективную концентрацию электронов n_0 монокристаллов b -P в рамках однозонной модели [24, 41, 42]. Согласно этой оценке, величины E_i для образцов 1 и 2 равны 9,13 и 9,39 мэВ соответственно, а значения n_0 составили $2,12 \cdot 10^{-23}$ и $1,79 \cdot 10^{-23} \text{ м}^{-3}$

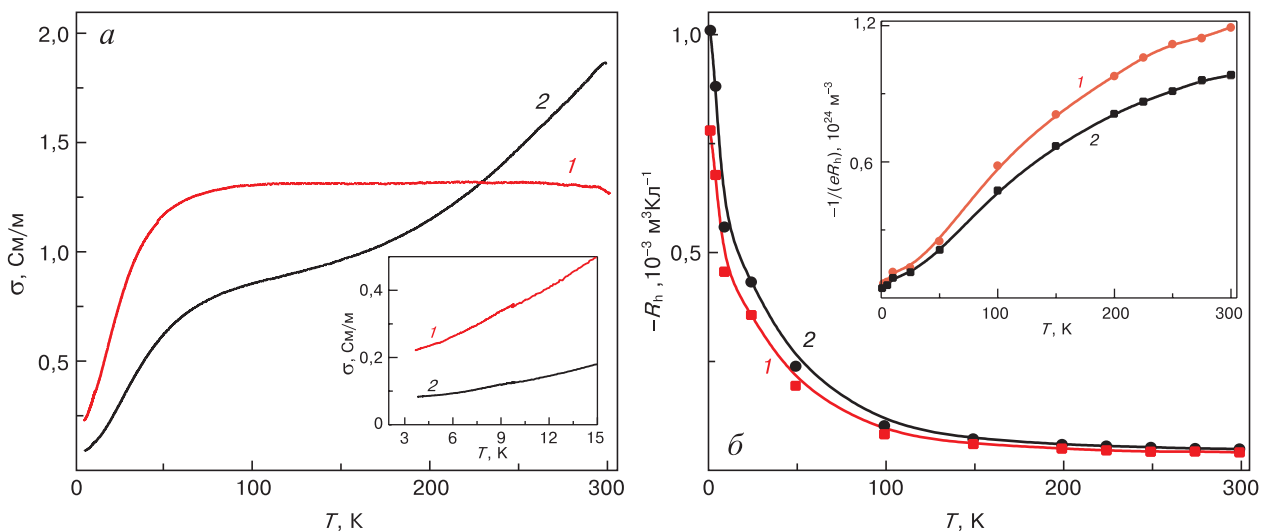


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости σ (a) и постоянной Холла R_h в магнитном поле с индукцией $B = 8$ Тл (b) при пропускании тока вдоль оси a (1) и оси c (2) для массивных монокристаллов b -P. Вставки: a — $\sigma(T)$ в области температур ≤ 15 К; b — зависимость холловской концентрации носителей заряда для однозонной модели

Fig. 3. Temperature dependences of (a) conductivity σ and (b) Hall constant R_h in $B = 8$ T magnetic field for current flow along (1) the a axis and (2) the c axis of b -P bulk crystals. Insets: (a) $\sigma(T)$ at $T \leq 15$ K and (b) Hall carrier concentration for the single-band model

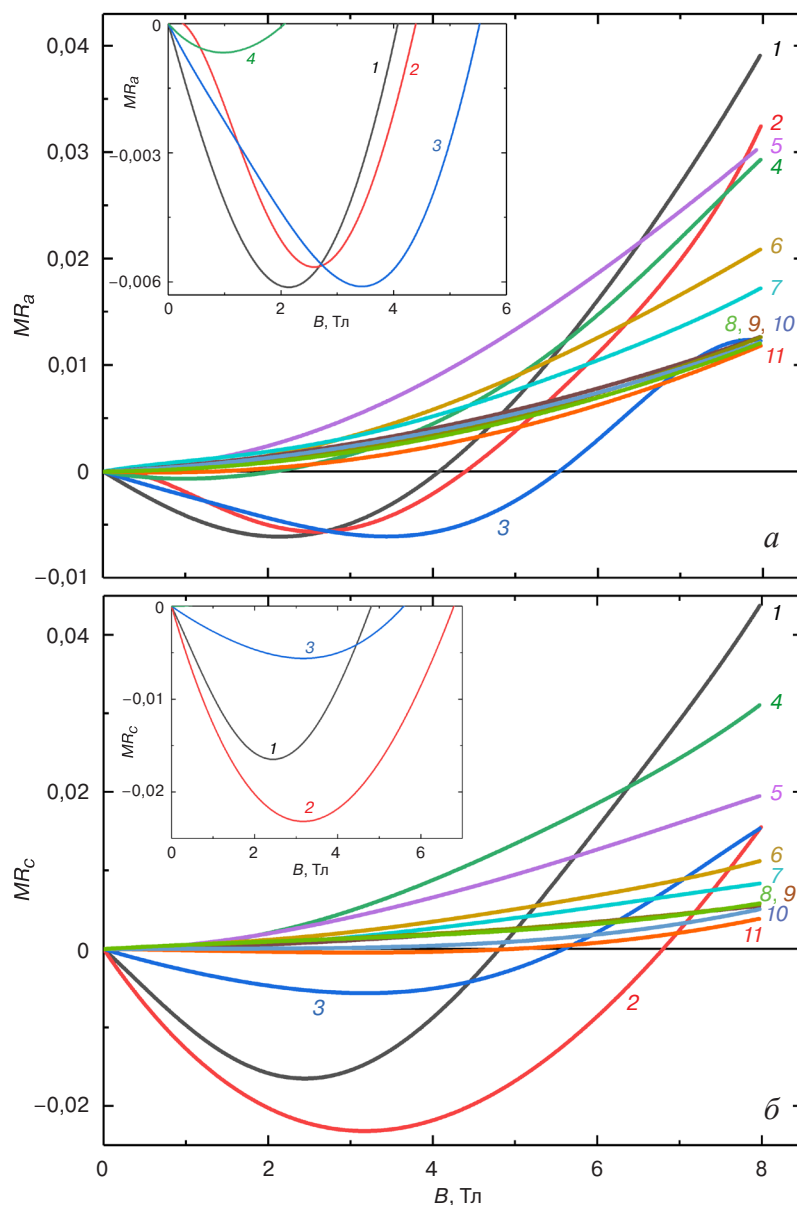


Рис. 4. Зависимости относительного магнетосопротивления $MR(B, T)$ образцов 1 (а) и 2 (б) черного фосфора от индукции магнитного поля B для различных температур T , К:

1 — 2; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50; 6 — 100; 7 — 150; 8 — 200; 9 — 250; 10 — 275; 11 — 300

Fig. 4. Relative magnetoresistance $MR(B, T)$ for black phosphorus specimens (a) 1 and (б) 2 as a function of magnetic field B at different temperatures T , K: (1) 2; (2) 5; (3) 10; (4) 25; (5) 50; (6) 100; (7) 150; (8) 200; (9) 250; (10) 275; (11) 300

соответственно. Отметим, что в изученных образцах значения E_i более чем в 3 раза меньше ширины запрещенной зоны $E_g \approx 0,31 \pm 0,37$ эВ, приведенных в работах [2, 22, 24, 41] для собственных кристаллов б-Р. Указанные оценочные величины E_i оказались близки к более ранним литературным данным, полученным также в рамках однозонной модели. Однако концентрации электронов показали завышенные значения по сравнению с результатами наших [42] и литературных [22, 39] оценок на основе двухзонной модели (см. ниже), которая предполагает существование у кристаллов б-Р двух типов носителей заряда разного знака.

Для правильной оценки концентраций носителей заряда и адекватного описания меха-

низмов электропереноса в образцах 1 и 2 монокристаллического б-Р были дополнительно исследованы зависимости относительного магнетосопротивления $MR(B, T) = [R(B) - R(0)]/R(0)$ от магнитного поля и температуры, представленные на рис. 4. Приведенные на рисунке кривые показывают, что в исследованных образцах конкурируют два вклада в ход $MR(B, T)$: в магнитных полях с индукцией $B < 6$ Тл преобладает вклад ОМР, а при $B > 6$ Тл — вклад ПМР, что коррелирует с литературными данными [23, 38, 36]. При этом, как видно из вставок на рис. 4, максимальное значение модуля ОМР-эффекта в образце 2 (MR_c) практически в 3 раза выше, чем величина MR_a . Кроме того, можно допол-

нительно отметить следующие факты. Область ОМР–эффекта на рис. 4 совпадает с областью насыщения на температурных зависимостях проводимости $\sigma(T)$ при низких температурах (см. вставку на рис. 3, а). При этом величины максимальных по модулю отрицательных значений $MR_a(B, T)$ для образца 1, а также значения магнитной индукции B_m , вплоть до которых ОМР наблюдается (см. кривые на вставке к рис. 4, а) в области $2 < T \leq 10$ К, практически не зависят от температуры, но резко уменьшаются в диапазоне $10 < T \leq 50$ К. При этом у образца 2 величина $MR_c(B, T)$ в области ОМР монотонно падает с повышением температуры при $T \leq 25$ К, хотя само положение B_m практически не зависит от температуры. Возможные причины существования ОМР–эффекта и его поведения в зависимости от температуры и магнитного поля, а также корреляции между $MR(B, T)$ и $\sigma(T)$ в изученных образцах будут обсуждены ниже.

Анализ показал, что в магнитных полях выше B_m значения модуля ОМР–эффекта и во всей области существования вклада ПМР кривые $MR(B) \sim B^2$, что указывает на его лоренцеву природу. При этом следует отметить ряд особенностей поведения этого вклада при изменении температуры. При температуре 10 К величина магнеторезистивного эффекта (даже за вычетом вклада ОМР) минимальна (практически нулевая) по сравнению с его значениями при более высоких температурах, хотя, как известно из литературы [37, 43], величина лоренцева вклада в $MR(B)$ обычно с ростом температуры уменьшается, а не растет. Кроме того, именно при $T = 10$ К полностью исчезает анизотропия магнитосопротивления, поскольку ход кривых $MR(B)$ у образцов 1 и 2 становится абсолютно одинаковым (см. кривые 3 на рис. 4, а и б).

Как было показано выше, проведенное исследование выявило наличие сильной анизотропии удельной электропроводности и магнитосопротивления (включая смену знака коэффициента анизотропии $\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)]/\sigma_c(T)$). Эта анизотропия проявляется не только в зависимости значений проводимости и MR от ориентации вектора тока относительно кристаллографических осей в монокристаллах b–P, но и в изменении характера зависимостей $\sigma(T)$ (полупроводникового или металлического) и вида зависимости магнеторезистивного эффекта $MR(B, T)$ от магнитного поля и температуры (ОМР или ПМР). Как следует из краткого обзора литературы выше, основные особенности поведения кривых $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ в объемных кристаллах b–P в разных литературных источниках объясняются в рамках четырех наиболее часто используемых представлений.

1. Движение одного типа носителей заряда (дырок) в собственных кристаллах b–P (однозонная модель) [24, 41, 42].

2. Движение носителей заряда двух разных знаков и с разной эффективной массой по двум зонам [2, 22, 24, 35, 39, 41] — двухзонная модель.

3. Движение носителей заряда в КМПП, приводящем к так называемым флуктуациям подвижности [35, 46, 47].

4. Движение носителей в условиях сильной локализации (прыжковая проводимость носителей заряда или поляронов) [26, 38].

Обоснуем критерии выбора одного из перечисленных выше подходов, на который мы будем опираться при анализе полученных зависимостей $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ и обсуждении полученных результатов измерений.

В первом случае использование однозонной модели для анализа движения одного типа носителей заряда, скорее всего, некорректно по следующим причинам. Во–первых, она применима только к нелегированному b–P, который является собственным полупроводником и у которого должен преобладать дырочный тип проводимости, поскольку эффективная масса дырок, согласно работе [48], меньше, чем у электронов. Наши же измерения эффекта Холла и термоЭДС свидетельствуют об электронном типе проводимости, что указывает или на наличие донорных центров (примесей и (или) дефектов) в изученных образцах, или на меньшую эффективную массу у электронов по сравнению с дырками. Во–вторых, как было отмечено выше, однозонная модель дает завышенную концентрацию электронов по сравнению с известными в литературе оценками для кристаллов b–P с электронным типом проводимости при высоких температурах (см. вставку к рис. 3, б). В–третьих, как следует из вставки к рис. 5, а, характер температурных зависимостей холловской подвижности $\mu_h(T) = \sigma(T)R_h(T)$ не соответствует ни одному из известных механизмов рассеяния электронов в полупроводниках при высоких (на фононах) и низких (на заряженных ионах примесей и дефектах) температурах. Напомним, что согласно работе [49], температурные зависимости холловской подвижности в однородном полупроводнике должны иметь степенной вид $\mu_h(T) \sim T^k$, где величина показателя степени k (наклон прямых в координатах $\text{Lg}(\mu_h) - \text{Lg}(T)$, вставка к рис. 5, а) зависит от механизма рассеяния и обычно должна быть близка к значениям +1, +3/2, –1 и –3/2.

Модель, учитывающая движение носителей заряда в КМПП, обычно используется при анализе холловской подвижности в сильно неоднородных полупроводниках, содержащих крупномасштабные дефекты структуры. В кристаллах b–P такими дефектами могут быть границы зерен (в поликристаллах), дислокации, межслоевые трещины (из–за чрезвычайно высокой хрупкости этих кристаллов), дефекты упаковки

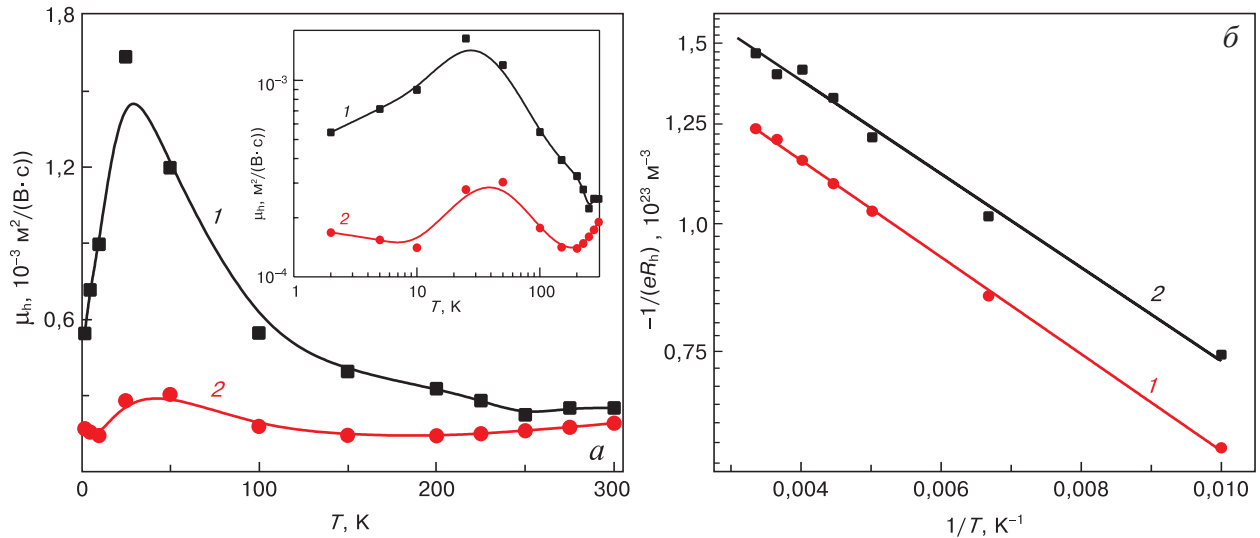


Рис. 5. Температурные зависимости холловской подвижности $\mu_h(T)$ в линейных координатах (а) и холловской концентрации $n_0(T)$ в двойных логарифмических координатах (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).

Вставка — зависимости $\mu_h(T)$ в двойных логарифмических координатах

Fig. 5. (a) Hall mobility vs temperature dependences $\mu_h(T)$ in linear coordinates and (б) Hall concentration vs temperature dependences $n_0(T)$ in double logarithmic coordinates for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: $\mu_h(T)$ dependences in double logarithmic coordinates

(нарушение правила чередования слоев атомов фосфора), а также скопления точечных дефектов. В неоднородных полупроводниковых кристаллах наличие КМПП обычно проявляется при низких температурах, когда (и если) ход температурных зависимостей $\mu_h(T)$ в двойных логарифмических координатах имеет вид прямых со сверхбольшими положительными наклонами (значениями показателя степени $k \gg 3/2$) [49]. Как видно из вставки к рис. 5, а, при низких температурах на зависимостях $\text{Lg}(\mu_h) - \text{Lg}(T)$ такие сильные наклоны в изученных кристаллах б-Р не выявлены. Вторым проявлением роли КМПП в неоднородных полупроводниках, согласно работе [49], должен быть переход к линейной зависимости магнитосопротивления от магнитного поля в области ПМП при понижении температуры. Такая зависимость $MR(B) \sim B$ для кристаллов б-Р описана в работе [35], но в приведенных выше кривых $MR(B)$ признаков линейного магниторезистивного эффекта также не выявлено (см. рис. 4).

Попытка описать движение носителей заряда в условиях сильной локализации, проявляющейся в виде прыжковой или поляронной проводимости при температурах ниже 40—50 K, также не увенчалась успехом, поскольку низкотемпературные кривые $\sigma(T)$ в координатах Мотта [50] не линеаризовались.

Проведенный анализ возможности использования четырех наиболее принятых подходов для описания зависимостей $\sigma(T)$, $R_h(B, T)$ и $MR(B, T)$ показал, что для корректного описания гальваномагнитных свойств б-Р необходимо использовать двухзонную модель. Отметим также, что при об-

суждении свойств монокристаллов б-Р мы исключаем применение теории квантовых поправок к проводимости Друде вследствие сбоя фазы носителей заряда в условиях слабой локализации, которая ранее наблюдалась только в одно- или многослойных образцах отщепленного фосфорена, графена и халькогенидов переходных металлов [38, 44, 45, 47].

Для количественной оценки параметров, характеризующих проводимость и гальваномагнитные свойства в образцах 1 и 2 монокристаллов б-Р, на основе двухзонной модели [51, 53] будем использовать следующие соотношения:

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{en_i\mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2}; \quad (1a)$$

$$\sigma_{xy} = \sum_i \frac{en_i\mu_i^2 B}{1 + \mu_i^2 B^2}; \quad (1б)$$

$$R_h = r_h \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (1в)$$

где μ_i , n_i — подвижность и концентрация носителей заряда i -го типа ($i = p, n$) соответственно; B — индукция магнитного поля, в которое помещен образец; e — заряд электрона; r_h — фактор Холла. Поскольку коэффициент Холла не зависит от магнитного поля в области полей $B > 1$ Тл, то в предположении равенства подвижностей электронов и дырок ($\mu_i = \mu$) соотношения (1a)—(1в) примут вид

$$\sigma_{xx} = \sum_i \frac{en_i\mu_i}{1 + \mu_i^2 B^2} = \sum_i \frac{en_i\mu}{1 + \mu^2 B^2} = \frac{e\mu}{1 + \mu^2 B^2} \sum_i n_i, \quad (2)$$

где

$$n = \sum_i n_i, \quad (3)$$

является суммой концентраций носителей заряда. В этом случае равенство (1а) сводится к соотношению

$$\sigma_{xx} = \frac{e\mu n}{1 + \mu^2 B^2}. \quad (4)$$

Введя соотношение

$$\begin{aligned} \rho_{xx} &= \frac{1}{\sigma_{xx}} = \frac{1 + \mu^2 B^2}{ne\mu} = \frac{1}{ne} \left(\frac{1}{\mu} + \frac{\mu^2 B^2}{\mu} \right) = \\ &= \frac{1}{ne} \left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right). \end{aligned} \quad (5)$$

получим формулу для компоненты тензора относительного магнетосопротивления.

$$\begin{aligned} MR_{xx} &= \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(B=0T)}{\rho_{xx}(B=0T)} = \\ &= \frac{\left[\left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right) - \left(\frac{1}{\mu} + \mu 0^2 \right) \right]}{\left(\frac{1}{\mu} + \mu 0^2 \right)} = \\ &= \frac{\left[\left(\frac{1}{\mu} + \mu B^2 \right) - \left(\frac{1}{\mu} \right) \right]}{\left(\frac{1}{\mu} \right)} = \frac{\mu B^2}{\frac{1}{\mu}} = \mu^2 B^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где μ_0 — подвижность при $B = 0$. Отсюда следует равенство

$$\mu = \frac{\sqrt{MR_{xx}}}{B}. \quad (7)$$

Для двух типов носителей заряда с разными знаками (электроны и дырки) и подвижностями в классически слабых магнитных полях $\mu^2 B^2 \ll 1$, когда r_h зависит от механизма рассеяния [51], из формулы (1в) следует, что коэффициент Холла можно выразить как

$$R_h = r_h \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{e(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad (8)$$

тогда как в случае $\mu_p = \mu_e = \mu$ он трансформируется в соотношение

$$R_h = r_h \frac{(p-n)}{e(p+n)^2}. \quad (9)$$

Следовательно, величина $(1/eR_h)$, взятая из экспериментов, будет связана с реальными концентрациями носителей (n и p) соотношениями

$$\frac{1}{en_1} = \frac{r_h(p-n)}{e(p+n)^2}; \quad n_1 = r_h \frac{(p+n)^2}{(p-n)}. \quad (10)$$

В этом случае проводимости при одинаковых подвижностях электронов и дырок ($\mu_p = \mu_e = \mu$) и в случае двух типов носителей заряда разного знака будут соответственно равны

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_h + \sigma_e = en\mu + ep\mu = \\ &= e\mu(n+p) = e\mu n_2, \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e = en\mu_e + ep\mu_h, \quad (11b)$$

откуда следует, что

$$n_2 = (n+p). \quad (12)$$

Следовательно, параметр n_1 в выражении (10) можно получить из измерения коэффициента Холла $(1/eR_h)$, параметр n_2 из формулы для проводимости (11а), а подвижность — с помощью соотношения (6) для параметра MR_{xx} :

$$n_2 = \frac{\sigma}{e\mu} = \frac{\sigma}{e \frac{\sqrt{MR_{xx}}}{B}} = \frac{\sigma B}{e\sqrt{MR_{xx}}}. \quad (13)$$

Путем несложных трансформаций соотношений (1) и (12), можно получить следующую систему уравнений для вычисления n и p

$$\begin{cases} n = (n_2 - p); \\ p = \frac{n_2^2 + n_2 n_1}{2n_1}. \end{cases} \quad (14)$$

Полученные соотношения (Метод 1) в дальнейшем будут применены при расчетах концентраций и подвижностей носителей заряда (при равенстве последних).

Для оценки этих же параметров в предположении выполнения условия электронейтральности (если кристаллы б-Р считаются собственными полупроводниками), будем считать равными концентрации электронов и дырок:

$$n = p. \quad (15)$$

В этом случае проводимость, постоянная Холла и магнетосопротивление будут соответственно описываться следующими соотношениями [51, 53]:

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_e = en\mu_e + ep\mu_h = eN(\mu_e + \mu_h), \quad (16a)$$

$$\begin{aligned} R_h &= r_h \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} = r_h \frac{N\mu_h^2 - N\mu_e^2}{e(N\mu_h + N\mu_e)^2} = \\ &= \frac{r_h}{eN} \frac{(\mu_h - \mu_e)}{(\mu_h + \mu_e)} = \frac{r_h}{eN} \frac{(\mu_h - \mu_e)}{\sigma}, \end{aligned} \quad (16b)$$

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \mu_h \mu_e B^2. \quad (16в)$$

Введя соответственно обозначения

$$\mu_h - \mu_e = \frac{\sigma R_h}{r_h}; \quad (17a)$$

$$\frac{\sigma R_h}{r_h} = C; \quad (17б)$$

$$\frac{MR}{B^2} = A. \quad (17в)$$

Получим систему уравнений для определения подвижностей

$$\begin{cases} \mu_h = \frac{A}{\mu_e}; \\ \mu_e^2 + C\mu_e - A = 0; \\ D = C^2 - 4A. \end{cases}$$

Из которой следует два решения

$$\begin{cases} \mu_{e1} = \frac{-C + \sqrt{D}}{2}; \\ \mu_{e2} = \frac{-C - \sqrt{D}}{2}. \end{cases} \quad (18)$$

Расчеты на основе соотношений (15)—(18) — это Метод 2.

Проведем оценки некоторых параметров исследованных образцов монокристаллов b-P, используя методы 1 и 2 при обработке описанных выше гальваномагнитных свойств. Отметим, что при использовании в расчетах по обоим методам наблюдавшегося в экспериментах магниторезистивного эффекта $MR(T, B)$ при температурах ниже 25 К мы учитывали влияние ОМП на него в области полей путем вычитания модуля его мак-

симального значения при $B = B_m$ (см. вставки на рис. 4). Возможность такого способа учета (хотя бы частично) обусловлена тем, что квадратичная зависимость магнитосопротивления от B выполнялась не только в области существования ПМР, но начиналась практически сразу же при $B > B_m$, где еще был заметен вклад ОМП. Последнее, кстати, свидетельствует о том, что вклад ОМП выше B_m снижается с ростом B .

Результаты использования в процедуре подгонки обоих описанных выше методов для извлечения температурных зависимостей концентраций и подвижностей электронов и дырок дают близкие значения, которые представлены на рис. 6 и 7. Кроме того, для демонстрации этой близости в таблице приведены расчетные значения n , p , μ_n и μ_p при $T = 25$ К.

Прежде, чем обсудить зависимости на рис. 6 и 7, отметим, что отличие результатов расчета значений концентраций электронов и дырок по Методу 1 в таблице не превышает 0,23 %, а этот же расчет по Методу 2 дает результаты, лежащие между соответствующими оценками по Методу 1. Аналогично, расчет подвижностей носителей дает отличие не более, чем 0,12 %, для Метода 2, а этот же расчет по Методу 1 дает промежуточные значения между результатами расчета по Методу 2. Для того, чтобы в дальнейшем при анализе зависимостей $n(T)$, $p(T)$, $\mu_n(T)$ и $\mu_p(T)$ не приводить на рисунках все кривые, рассчитанные с помощью обоих методов и для всех температурных точек (из-за их близости), на рис. 6 и 7 представлено только по одной кривой для каждого образца.

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 6, а, показал, что значения концентраций электронов или дырок ($n = p$) для образцов 1 и 2,

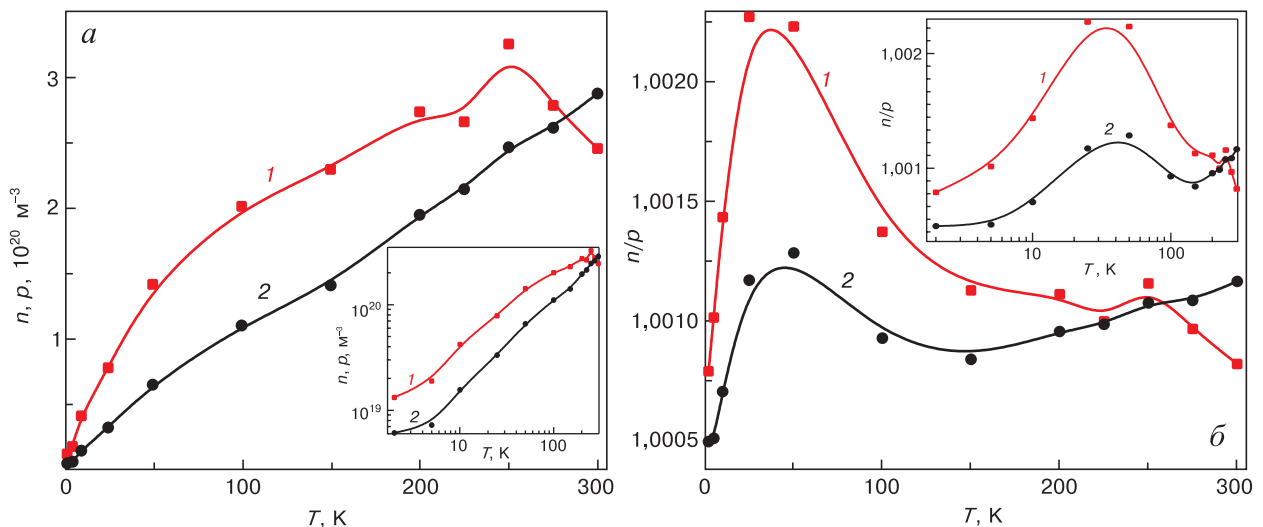


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации электронов и дырок ($n = p$) (а) и их отношение (n/p) (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).

Вставка – эти же зависимости в двойных логарифмических координатах

Fig. 6. (a) Electron and hole concentrations ($n = p$) vs temperature and (б) electron-to-hole concentration ratio (n/p) for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: same functions in double logarithmic coordinates

Расчетные значения концентрации и подвижности носителей заряда для $T = 25$ K
 Calculated carrier concentrations and mobilities for $T = 25$ K

Образец	Концентрация, 10^{19} м^{-3}			Подвижность, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$		
	n (Метод 1)	p (Метод 1)	$n = p$ (Метод 2)	μ_n (Метод 2)	μ_p (Метод 2)	$\mu_p = \mu_n = \mu$ (Метод 1)
1	7,878	7,860	7,869	0,02212	0,02210	0,02211
2	3,328	3,332	3,330	0,02148	0,02147	0,02147

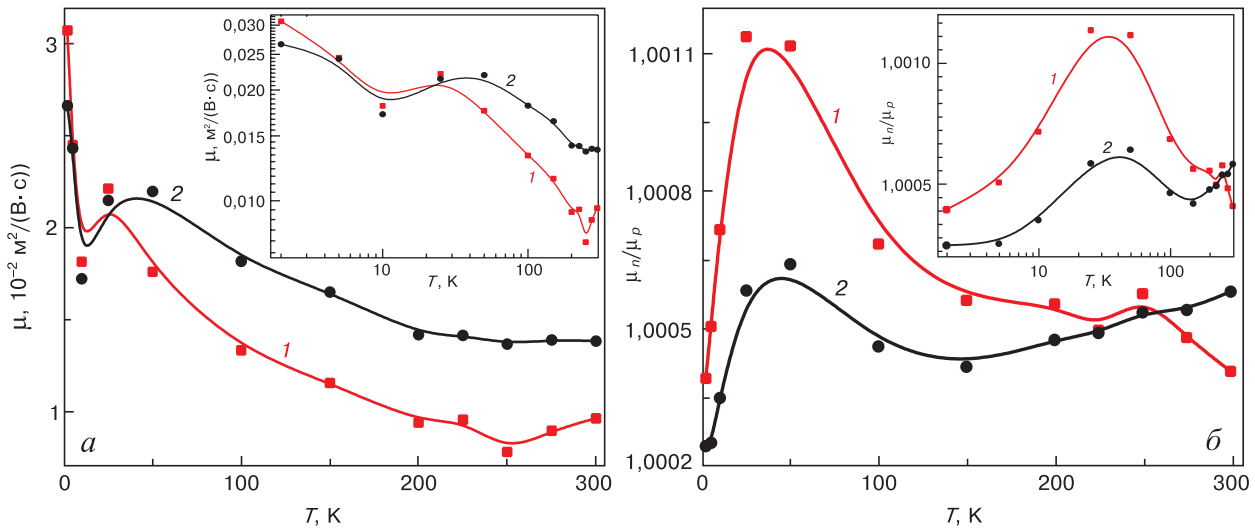


Рис. 7. Температурные зависимости подвижности электронов и дырок $\mu(T)$ (а) и их отношения (μ_n/μ_p) (б) для образцов 1 (1) и 2 (2).
 Вставка — температурные зависимости подвижности в двойном логарифмическом масштабе

Fig. 7. (a) Electron and hole mobilities $\mu(T)$ vs temperature and (б) electron-to-hole mobility ratio (μ_n/μ_p) for Specimens (1) 1 and (2) 2. Inset: mobility vs temperature in double logarithmic coordinates

полученные при расчете по методу 1 или 2, примерно на четыре порядка ниже по сравнению с оценками по однозонной модели (см. рис. 6, б и 3, б). Это коррелирует с результатами работ [2, 22, 24]. Как следует из таблицы, значения n и p для каждого из образцов близки и их значения в обычном масштабе (см. рис. 6, а), действительно, нельзя различить. Отметим, что кривые $n(T)$ и $p(T)$ на рис. 6, а для образца 1 всегда идут выше (по крайней мере, при $T < 250$ K), чем для образца 2. Кроме того, как следует из вставки к рис. 6, а, ход зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ близок к степенному.

Описанное поведение зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ свидетельствует о том, что изученные монокристаллы b-P являются собственными полупроводниками с преобладанием электронного типа проводимости.

Согласно рис. 7, а, температурные зависимости подвижности носителей обоих знаков и для обоих образцов ниже 25—50 K характеризуются немонотонным поведением. Выше 25—50 K подвижности носителей падают с ростом температуры и, согласно вставке к рис. 7, а, их уменьшение идет по закону, близкому к $\mu(T) \sim T^{-1}$. Подобное поведение $\mu(T)$ наблюдали в работах [21, 22, 24], оно указывает на преобладание рассеяния носителей

заряда на колебаниях решетки. Немонотонное поведение подвижности при низких температурах, скорее всего, свидетельствует о недостаточно точном учете влияния эффекта ОМР на ПМР в области низких температур, что требуется для правильного использования соотношений (1)—(18) в процедуре подгонки (фитинга). При этом, подвижность носителей, дрейфующих вдоль оси c , в большей части температурной области исследования (при $T > 50$ K) выше, чем при их движении вдоль оси a , что соответствует данным работ [2, 3].

Между рис. 3 и рис. 6 и 7 существует очевидная корреляция, которая определяет особенности анизотропии проводимости, изменяющей знак при температурах порядка 225 K. Из рис. 6, а видно, что для образца 1 концентрация носителей $n(T)$ растет с увеличением температуры, переходя к насыщению выше 200 K. В то же время $\mu(T)$ на рис. 7, а, наоборот, падает с увеличением T , также стремясь к насыщению выше 200 K. В результате такое совместное поведение зависимостей $n(T)$ и $\mu(T)$ в образце 1 обуславливает выше 70 K слабую зависимость $\sigma_a(T)$ (см. рис. 3, а).

С другой стороны, поскольку на рис. 6, а концентрация носителей заряда в образце 1 растет с температурой быстрее, чем в образце 2, то на

рис. 3, а кривая $\sigma_a(T)$ для образца 1 идет выше, чем $\sigma_c(T)$ для образца 2. Так как у образца 2 подвижность выше 150 К растет, а не падает, как в образце 1, кривая $\sigma_c(T)$ на рис. 3, а растет, а не выходит на насыщение как $\sigma_a(T)$ для образца 1.

Из сказанного выше следует, что анизотропия проводимости, в основном, определяется анизотропией концентрации носителей заряда. Поскольку у образца 1 при высоких температурах концентрация и подвижность носителей заряда выходят на насыщение, а у образца 2 концентрация все время растет с увеличением температуры, это приводит к смене знака анизотропии проводимости последнего на противоположный. Таким образом, описанная корреляция между температурным поведением проводимости на рис. 3, с одной стороны, и концентрации и подвижности электронов и дырок на рис. 6 и 7, с другой, указывает на справедливость использования двухзонной модели для анализа электропереноса в исследованных монокристаллах b–P.

Сопоставим наличие и поведение ОМР–эффекта у исследованных образцов b–P при низких температурах (см. рис. 4) с проведенным выше анализом температурных зависимостей $\sigma_a(T)$, $\sigma_c(T)$, $n(T)$ и $\mu(T)$. Обычно эффект ОМР обсуждают в рамках моделей, описывающих дрейф электронов в условиях сильного и (или) слабого атомного беспорядка в кристаллах, когда нарушается лоренцев механизм влияния магнитного поля на движение носителей заряда. В случае относительно слабого беспорядка (режим слабой локализации) взаимодействие электронов с дефектами и фононами при низких температурах является упругим или квазиупругим. В этом случае дрейф носителей заряда описывается теорией квантовых поправок (**КП**) к проводимости Друде [44, 54], согласно которой в кристаллах со слабой локализацией могут реализовываться так называемые самопересекающиеся траектории движения электронов. Тогда два электрона, дрейфующие по часовой и против часовой стрелке, несмотря на рассеяние, остаются когерентными, так как фаза их волновых функций не изменяется. Такие электроны интерферируют между собой, что приводит к понижению проводимости по сравнению с той, которое дается стандартной квантовой теорией проводимости Друде [43, 52]. В соответствии с моделью КП [44, 54], приложение даже относительно небольшого магнитного поля (которое обычно не превышает $B = 100$ мТл) должно приводить к сбою фазы этих двух электронов, т. е. к нарушению когерентности и как результат к интерференции их волновых функций и, следовательно, к росту проводимости (т.е. подавлению КП). По сравнению с лоренцевым механизмом роста электросопротивления в магнитном поле [43] такое поведение является аномальным, поскольку соответствует отрица-

тельному магниторезистивному эффекту. Однако в исследованных кристаллах b–P эффект ОМР наблюдается вплоть до магнитных полей с $B \sim 6$ Тл (рис. 4), что делает невозможным его описание в рамках теории КП.

Эффект ОМР часто наблюдается в сильно разупорядоченных полупроводниках (т. е. в условиях сильной локализации), когда реализуется прыжковый перенос электронов по локализованным состояниям [50]. В этом случае ход $\sigma(T)$ обычно

описывают соотношением $\sigma(T) \approx \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\eta \right]$,

где T_0 и σ_0 — параметры, зависящие от плотности локализованных состояний и радиуса локализации волновых функций носителей заряда, а показатель в экспоненте $\eta = 0,25$ в рамках модели Мотта и $\eta = 0,5$ для теории Шкловского—Эфроса. Магнитопольные зависимости удельного сопротивления $\rho(B)$ в области ОМР–эффекта описываются на основе модели [55], которая дает соотношение типа $\rho(B) = -\rho(0) \exp(\gamma/B^m)$. В этом случае константа γ в экспоненте зависит от типа легирования (дефектности) объекта и радиуса локализации волновых функций носителей заряда. Использование соответствующих процедур фитинга экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ и $MR(B)$, к сожалению, не позволило получить физически обоснованные значения параметров моделей [50, 55]. Тем не менее, некоторые признаки поведения зависимостей $\sigma(T)$ и $MR(B)$ косвенно указывают на существенную роль беспорядка в кристаллах b–P в изменении проводимости под действием температуры и магнитного поля. К таким признакам, в первую очередь, относятся выход на насыщение проводимости образцов при $T \rightarrow 0$ (см. вставку к рис. 3, б), а также и сам ОМР–эффект. Поэтому не исключено, что неудача с попыткой описания экспериментальных зависимостей $\sigma(T, B)$ на основе моделей КП [44, 54, 55], прыжковой проводимости [50, 55] и модели Шика для КМПП [49] обусловлена необходимостью учета в этих моделях наличия двух типов носителей заряда, а также влияния особенностей дефектов структуры, возникающих как на стадии роста кристаллов b–P, так и в процессе транспортировки образцов и их подготовки к измерениям. Возможно, что именно указанные причины как раз и объясняют разнообразие используемых в литературе моделей и подходов для описания электрических свойств кристаллов b–P, а также сильный разброс результатов их исследований, полученных различными экспериментальными группами.

Заключение

Исследование гальваномагнитных свойств монокристаллов черного фосфора (b–P) показало,

что они являются собственными полупроводниками с двумя типами носителей заряда (электронами и дырками), концентрации и подвижности которых практически равны. При этом температурный ход электрической проводимости $\sigma(T)$ определяется ориентацией вектора электрического тока относительно кристаллографических осей a и c и зависит, в первую очередь, от анизотропии концентрации носителей заряда. В области температур ниже 50—70 К коэффициент анизотропии

$\alpha = [\sigma_a(T) - \sigma_c(T)] / \sigma_c(T)$ положителен, в то время как выше 220 К его знак изменяется на отрицательный. Показано, что зависимости сопротивления от магнитного поля для обоих образцов включают два конкурирующих вклада — ОМР и ПМР. По-видимому, ОМР обусловлен структурным беспорядком и наблюдается при $T < 25$ К и $B < 6$ Тл, а ПМР — лоренцевым механизмом и проявляется при температурах выше 25 К и в магнитных полях 6—8 Тл.

Библиографический список

1. Inamuddin, Boddula R., Asiri A.M. (Eds.). Black phosphorus: synthesis, properties and applications. Springer; 2020. 191 p.
2. Narita S., Akahama Y., Tsukiyama Y., Muro K., Mori Sh., Endo S., Taniguchi M., Seki M., Suga S., Mikuni A., Kanzaki H. Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B. Condensed Matter*. 1983; (117–118): 422—424. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90547-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90547-8)
3. Akahama Y., Miyakawa M., Taniguchi T., Sano-Furukawa A., Machida Sh., Hattori T. Structure refinement of black phosphorus under high pressure. *J. Chem. Phys.* 2020; 153(1): 014704. <https://doi.org/10.1063/5.0012870>
4. Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*. 2014; 89(23): 817—824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.235319>
5. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Cryst.* 1965; 19: 684. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004140>
6. Baba M., Izumida F., Takeda Y., Shibata K., Morita A., Koike Y., Fukase T. Two-dimensional Anderson localization in black phosphorus crystals prepared by bismuth-flux method. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1991; 60(11): 3777—3783. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.3777>
7. Li C., Tian Z. Thermal transport properties of black phosphorus: a topical review. *Nanoscale Microscale Thermophys.* 2017; 21(1): 45—57. <https://doi.org/10.1080/15567265.2016.1278413>
8. Wan B., Guo S., Sun J., Zhang Y., Wang Y., Pan C., Zhang J. Investigating the interlayer electron transport and its influence on the whole electric properties of black phosphorus. *Sci. Bull.* 2019; 64: 254—260. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.11.026>
9. Hirose K., Osada T., Uchida K., Taen T., Watanabe K., Taniguchi T., Akahama Y. Double carrier transport in electron-doped region in black phosphorus FET. *Appl. Phys. Lett.* 2018; 113(19): 193101. <https://doi.org/10.1063/1.5048233>
10. Chen X., Ponraj J.S., Fan D., Zhang H. An overview of the optical properties and applications of black phosphorus. *Nanoscale*. 2020; 12(6): 3513—3534. <https://doi.org/10.1039/C9NR09122j>
11. Bridgman P.W. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.* 1914; 36(7): 1344—1363. <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>
12. Gui R., Jin H., Wang Z., Li J. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2018; 47(17): 6795—6823. <https://doi.org/10.1039/C8CS00387D>
13. Xia E., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.* 2014; 5(1): 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>
14. Dhanabalan S.C., Ponraj J.S., Guo Z., Li S., Bao Q., Zhang H. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices. *Adv. Sci.* 2017; 4(16): 1600305. <https://doi.org/10.1002/advs.201600305>
15. Fu Y., Wei Q., Zhang G., Sun S. Advanced phosphorus-based materials for lithium/sodium-ion batteries: recent developments and future perspectives. *Adv. Energy Mater.* 2018; 8(13): 1702849—1702867. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702849>
16. Chen P., Li N., Chen X., Ong W.J., Zhao X. The rising star of 2D black phosphorus beyond graphene: synthesis, properties and electronic applications. *2D Mater.* 2017; 5(1): 014002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa8d37>
17. Khandelwal A., Mani K., Karigerasi M.H., Lahiri I. Phosphorene — the two-dimensional black phosphorus: properties, synthesis and applications. *Mater. Sci. Eng. B*. 2017; 221: 17—34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>
18. Pumera M. Phosphorene and black phosphorus for sensing and biosensing. *Trends Anal. Chem. (TrAC Trends in Analytical Chemistry)* 2017; 93: 1—6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.002>
19. Lei W., Liu G., Zhang J., Liu M. Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization. *Chem. Soc. Rev.* 2017; 46(12): 3492—3509. <https://doi.org/10.1039/C7CS00021A>
20. Zhang Y., Wang J., Liu Q., Gu Sh., Sun Zh., Chu P.K., Yu X. The electrical, thermal, and thermoelectric properties of black phosphorus. *APL Materials*. 2020; 8(12): 120903. <https://doi.org/10.1063/5.0027244>
21. Keyes R.W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.* 1953; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.580>
22. Warschauer D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *J. Appl. Phys.* 1963; 34(7): 1853—1860. <https://doi.org/10.1063/1.1729699>
23. Maruyama Y., Suzuki S., Kobayashi K., Tanuma S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*. 1981; 105(1–3): 99—102. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90223-0)
24. Akahama Y., Endo S., Narita S. Electrical properties of black phosphorus single cry. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1983; 52(6): 2148—2155. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.52.2148>
25. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.1193>
26. Machida Y., Subedi A., Akiba K., Miyake A., Tokunaga M., Akahama Y., Izawa K., Behnia K. Observation of

- Poiseuille flow of phonons in black phosphorus. *Sci. Adv.* 2018; 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3374>
27. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu C., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu T., Long Y., Koh Y.K., Liu Z. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.* 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
 28. Rodrigues E.F.S., Gainza J., Serrano-Sanchez F., Lopez C., Dura O.J., Nemes N., Martinez J.L., Huttel Y., Fauth F., Fernandez-Diaz M.T., Biškup N., Alonso J.A. Structural features, anisotropic thermal expansion, and thermoelectric performance in bulk black phosphorus synthesized under high pressure. *Inorg. Chem.* 2020; 59(20): 14932—14943. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01573>
 29. Fei R.; Yang L. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus. *Nano Lett.* 2014; 14(5): 2884—2889. <https://doi.org/10.1021/nl500935z>
 30. Qiao J., Kong X., Hu Z.-X., Yang F., Ji W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.* 2014; 5(1): 4475. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
 31. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu Ch., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu Ti., Long Y., Koh Y.K., Liu Zh. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.* 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
 32. Morita A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A. Solids and Surfaces.* 1986; 39(4): 227—242. <https://doi.org/10.1007/bf00617267>
 33. Shirovani I., Maniwa R., Sato H., Fukizawa A., Sato N., Maruyama Y., Kajiwara T., Inokuchi H., Akimoto S. *Nippon Kagaku Kaishi*. Preparation, growth of large single-crystals, and physicochemical properties of black phosphorus at high-pressures and temperatures. *Chem. Soc. Jap.* 1981; 10: 1604
 34. Tao J., Shen W., Wu S., Liu L., Feng Z., Wang C., Hu C., Yao P., Zhang H., Pang W., Duan X., Liu J., Zhou C., Zhang D. Mechanical and electrical anisotropy of few-layer black phosphorus. *ACS Nano.* 2015; 9(11): 11362—11370. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b05151>
 35. Hou Z., Yang B., Wang Y., Ding B., Zhang X, Yao Y. Liu E., Xi X, Wu G., Zeng Z., Liu Z., Wang W. Large and anisotropic linear magnetoresistance in single crystals of black phosphorus arising from mobility fluctuations. *Sci. Rep.* 2016; 6: 1—7. <https://doi.org/10.1038/srep23807>
 36. Strutz T., Miura L.N., Akahama Y. Magnetotransport investigation on black phosphorus at low Temperatures. *Physics B: Condensed Matter.* 1994; 394—396(1-2): 1185—1186. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90922-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90922-9)
 37. Kohler M. Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. *Annalen der Physik.* 1938; 424(1-2): 211—218. (In Ger.). <https://doi.org/10.1002/andp.19384240124>
 38. Jiang X.H., Xiong F., Zhang X.W., Hua Z.H., Wang Z.H., Yang S.G. Large Magnetoresistance and hall effect in paramagnetic black phosphorus synthesized from red phosphorus. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018; 51(9): 195101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab6fa>
 39. Akiba K., Miyake A., Akahama Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y., Tokunaga M. Two-carrier analyses of the transport properties of black phosphorus under pressure. *Phys. Rev.B.* 2017; 95: 115126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115126>
 40. Endo S., Akahama Y., Terada S., Narita S. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982; 21(8): L482—L484. <https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L482>
 41. Keyes R. The Electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.* 1988; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.580>
 42. Fedotov A.K., Kharchanka A., Fedotova J., Slabuhov V., Bushinski M., Svitlo I. Electric properties of black phosphorus single crystals. In: *IX Intern. Sci. Conf.: Actual Problems of Solid State Physics*. Minsk: Publisher A.Varaksin, 2021; 2: 47—51. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
 43. Pippard A.B. Magnetoresistance in metals. Cambridge; London: Cambridge University Press; 1989. 253 p.
 44. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmel'nitsky D.E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localization. *J. Phys. C: Solid State Physics.* 1982; 15(36): 7367. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/36/018>
 45. Du Y., Neal A.T., Zhou H., Peide D.Y. Weak localization in few-layer black phosphorus. *2D Materials.* 2016; 3(2): 024003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/024003>
 46. Parish M.M., Littlewood P.B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature.* 2003; 426(6963): 162—165. <https://doi.org/10.1038/nature02073>
 47. Zhang Y.W., Ning H.L., Li Y.N., Liu Y.Z., Wang J. Negative to positive crossover of the magnetoresistance in layered WS₂. *Appl. Phys. Lett.* 2016; 108(15): 153114. <https://doi.org/10.1063/1.4946859>
 48. Banerjee S., Pati S.K. Charge-transport anisotropy in black phosphorus: critical dependence on the number of layers. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2016; 18(24): 16345—16352. <https://doi.org/10.1039/C6CP02129H>
 49. Shik A.Y., Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. Electrocomponent Science Monographs. CRC Press, 1995. 151 p.
 50. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic properties of doped semiconductors. In: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, 400 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
 51. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Радио и связь; 1990. 264 с.
 52. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. New York: Saunders College Publishing; 1976.
 53. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys Soc. Jpn.* 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.51.1193>
 54. Pudalov V.M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid. In: *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*. 2004; 157. 335—356.
 55. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г., Хмельницкий Л.Е. Об отрицательном магнетосопротивлении в полупроводниках в области прыжковой проводимости. Письма ЖЭТФ. 1982; 36(5): 157—160.

References

1. Inamuddin, Boddula R., Asiri A.M. (Eds.). Black phosphorus: synthesis, properties and applications. Springer, 2020, 191 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-29555-4>
2. Narita S., Akahama Y., Tsukiyama Y., Muro K., Mori Sh., Endo S., Taniguchi M., Seki M., Suga S., Mikuni A., Kanzaki H. Electrical and optical properties of black phosphorus single crystals. *Physica B. Condensed Matter*, 1983; (117–118): 422–424. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(83\)90547-8](https://doi.org/10.1016/0378-4363(83)90547-8)
3. Akahama Y., Miyakawa M., Taniguchi T., Sano-Furukawa A., Machida Sh., Hattori T. Structure refinement of black phosphorus under high pressure. *J. Chem. Phys.*, 2020; 153(1): 014704. <https://doi.org/10.1063/5.0012870>
4. Tran V., Soklaski R., Liang Y., Yang L. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. *Phys. Rev. B*, 2014; 89(23): 817–824. <https://doi.org/10.1103/physrevb.89.235319>
5. Brown A., Rundqvist S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. *Acta Cryst.*, 1965; 19: 684. <https://doi.org/10.1107/S0365110X65004140>
6. Baba M., Izumida F., Takeda Y., Shibata K., Morita A., Koike Y., Fukase T. Two-dimensional Anderson localization in black phosphorus crystals prepared by bismuth-flux method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1991; 60(11): 3777–3783. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.60.3777>
7. Li C., Tian Z. Thermal transport properties of black phosphorus: a topical review. *Nanoscale Microscale Thermophys.*, 2017; 21(1): 45–57. <https://doi.org/10.1080/15567265.2016.1278413>
8. Wan B., Guo S., Sun J., Zhang Y., Wang Y., Pan C., Zhang J. Investigating the interlayer electron transport and its influence on the whole electric properties of black phosphorus. *Sci. Bull.*, 2019; 64: 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.11.026>
9. Hirose K., Osada T., Uchida K., Taen T., Watanabe K., Taniguchi T., Akahama Y. Double carrier transport in electron-doped region in black phosphorus FET. *Appl. Phys. Lett.*, 2018; 113(19): 193101. <https://doi.org/10.1063/1.5048233>
10. Chen X., Ponraj J.S., Fan D., Zhang H. An overview of the optical properties and applications of black phosphorus. *Nanoscale*, 2020; 12(6): 3513–3534. <https://doi.org/10.1039/c9nr09122j>
11. Bridgman P.W. Two new modifications of phosphorus. *J. Am. Chem. Soc.*, 1914; 36(7): 1344–1363. <https://doi.org/10.1021/ja02184a002>
12. Gui R., Jin H., Wang Z., Li J. Black phosphorus quantum dots: synthesis, properties, functionalized modification and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 2018; 47(17): 6795–6823. <https://doi.org/10.1039/c8cs00387d>
13. Xia E., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics. *Nat. Commun.*, 2014; 5(1): 4458. <https://doi.org/10.1038/ncomms5458>
14. Dhanabalan S.C., Ponraj J.S., Guo Z., Li S., Bao Q., Zhang H. Emerging trends in phosphorene fabrication towards next generation devices. *Adv. Sci.*, 2017; 4(16): 1600305. <https://doi.org/10.1002/advs.201600305>
15. Fu Y., Wei Q., Zhang G., Sun S. Advanced phosphorus-based materials for lithium/sodium-ion batteries: recent developments and future perspectives. *Adv. Energy Mater.*, 2018; 8(13): 1702849–1702867. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702849>
16. Chen P., Li N., Chen X., Ong W.J., Zhao X. The rising star of 2D black phosphorus beyond graphene: synthesis, properties and electronic applications. *2D Mater.*, 2017; 5(1): 014002. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa8d37>
17. Khandelwal A., Mani K., Karigerasi M.H., Lahiri I. Phosphorene — the two-dimensional black phosphorous: properties, synthesis and applications. *Mater. Sci. Eng. B*, 2017; 221: 17–34. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.03.011>
18. Pumera M. Phosphorene and black phosphorus for sensing and biosensing. *Trends Anal. Chem.*, 2017; 93: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.05.002>
19. Lei W., Liu G., Zhang J., Liu M. Black phosphorus nanostructures: recent advances in hybridization, doping and functionalization. *Chem. Soc. Rev.*, 2017; 46(12): 3492–3509. <https://doi.org/10.1039/c7cs00021a>
20. Zhang Y., Wang J., Liu Q., Gu Sh., Sun Zh., Chu P.K., Yu X. The electrical, thermal, and thermoelectric properties of black phosphorus. *APL Materials*, 2020; 8(12): 120903. <https://doi.org/10.1063/5.0027244>
21. Keyes R.W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.*, 1953; 92: 580–584. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.580>
22. Warschauer D. Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus. *J. Appl. Phys.*, 1963; 34(7): 1853–1860. <https://doi.org/10.1063/1.1729699>
23. Maruyama Y., Suzuki S., Kobayashi K., Tanuma S. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*, 1981; 105(1–3): 99–102. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(81\)90223-0](https://doi.org/10.1016/0378-4363(81)90223-0)
24. Akahama Y., Endo S., Narita S. Electrical properties of black phosphorus single cry. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1983; 52(6): 2148–2155. <https://doi.org/10.1143/jpsj.52.2148>
25. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1982; 51: 1193–1199. <https://doi.org/10.1143/jpsj.51.1193>
26. Machida Y., Subedi A., Akiba K., Miyake A., Tokunaga M., Akahama Y., Izawa K., Behnia K. Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus. *Sci. Adv.*, 2018; 4(6): <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat3374>
27. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu C., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu T., Long Y., Koh Y.K., Liu Z. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.*, 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>
28. Rodrigues E.F.S., Gainza J., Serrano-Sanchez F., Lopez C., Dura O.J., Nemes N., Martinez J.L., Huttel Y., Fauth F., Fernandez-Diaz M.T., Biškup N., Alonso J.A. Structural features, anisotropic thermal expansion, and thermoelectric performance in bulk black phosphorus synthesized under high pressure. *Inorg. Chem.*, 2020; 59(20): 14932–14943. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01573>
29. Fei R.; Yang L. Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus. *Nano Lett.*, 2014; 14(5): 2884–2889. <https://doi.org/10.1021/nl500935z>
30. Qiao J., Kong X., Hu Z.-X., Yang F., Ji W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat. Commun.*, 2014; 5(1): 4475. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
31. Zeng Q., Sun B., Du K., Zhao W., Yu P., Zhu Ch., Xia J., Chen Y., Cao X., Yan Q., Shen Z., Yu Ti., Long Y., Koh Y.K., Liu Zh. Highly anisotropic thermoelectric properties of black phosphorus crystals. *2D Mater.*, 2019; 6(4): 045009. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab2816>

32. Morita A. Semiconducting black phosphorus. *Appl. Phys. A. Solids and Surfaces*, 1986; 39(4): 227—242. <https://doi.org/10.1007/bf00617267>
33. Shirotani I., Maniwa R., Sato H., Fukizawa A., Sato N., Maruyama Y., Kajiwaru T., Inokuchi H., Akimoto S. Preparation, growth of large single-crystals, and physico-chemical properties of black phosphorus at high-pressures and temperatures. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1981; 10: 1604—1609. (In Jpn.). <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1981.1604>
34. Tao J., Shen W., Wu S., Liu L., Feng Z., Wang C., Hu C., Yao P., Zhang H., Pang W., Duan X., Liu J., Zhou C., Zhang D. Mechanical and electrical anisotropy of few-layer black phosphorus. *ACS Nano*, 2015; 9(11): 11362—11370. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05151>
35. Hou Z., Yang B., Wang Y., Ding B., Zhang X., Yao Y., Liu E., Xi X., Wu G., Zeng Z., Liu Z., Wang W. Large and anisotropic linear magnetoresistance in single crystals of black phosphorus arising from mobility fluctuations. *Sci. Rep.*, 2016; 6: 1—7. <https://doi.org/10.1038/srep23807>
36. Strutz T., Miura L.N., Akahama Y. Magnetotransport investigation on black phosphorus at low temperatures. *Phys. B. Condensed Matter*, 1994; 394—396(1–2): 1185—1186. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)90922-9](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)90922-9)
37. Kohler M. Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. *Annalen der Physik*. 1938; 424(1–2): 211—218. (In Ger.). <https://doi.org/10.1002/andp.19384240124>
38. Jiang X.H., Xiong F., Zhang X.W., Hua Z.H., Wang Z.H., Yang S.G. Large Magnetoresistance and hall effect in paramagnetic black phosphorus synthesized from red phosphorus. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018; 51(9): 195101. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab6fa>
39. Akiba K., Miyake A., Akahama Y., Matsubayashi K., Uwatoko Y., Tokunaga M. Two-carrier analyses of the transport properties of black phosphorus under pressure. *Phys. Rev. B*, 2017; 95: 115126. <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.115126>
40. Endo S., Akahama Y., Terada S., Narita S. Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982; 21(8): L482—L484. <https://doi.org/10.1143/jjap.21.1482>
41. Keyes R. The electrical properties of black phosphorus. *Phys. Rev.*, 1988; 92: 580—584. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.580>
42. Fedotov A.K., Kharchanka A., Fedotova J., Slabuhov V., Bushinski M., Svito I. Electric properties of black phosphorus single crystals. In: *IX Intern. Sci. Conf.: Actual Problems of Solid State Physics*. Minsk: Publisher A.Varaksin, 2021; 2: 47—51. http://apssp2021.site/files/APSSP-2021_Proceedings_Book_21.pdf
43. Pippard A.B. Magnetoresistance in metals. Cambridge; London: Cambridge University Press; 1989. 253 p.
44. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmel'nitsky D.E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localization. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982; 15(36): 7367. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/36/018>
45. Du Y., Neal A.T., Zhou H., Peide D.Y. Weak localization in few-layer black phosphorus. *2D Materials*, 2016; 3(2): 024003. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/024003>
46. Parish M.M., Littlewood P.B. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature*, 2003; 426(6963): 162—165. <https://doi.org/10.1038/nature02073>
47. Zhang Y.W., Ning H.L., Li Y.N., Liu Y.Z., Wang J. Negative to positive crossover of the magnetoresistance in layered WS₂. *Appl. Phys. Lett.*, 2016; 108(15): 153114. <https://doi.org/10.1063/1.4946859>
48. Banerjee S., Pati S.K. Charge-transport anisotropy in black phosphorus: critical dependence on the number of layers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016; 18(24): 16345—16352. <https://doi.org/10.1039/c6cp02129h>
49. Shik A.Y., Electronic properties of inhomogeneous semiconductors. Electrocomponent Science Monographs. CRC Press, 1995. 151 p.
50. Shklovskii B.I., Efros A.L. Electronic properties of doped semiconductors. In: *Springer Series in Solid-State Sciences*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, 400 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-02403-4>
51. Kuchis E.V. Methods for studying the Hall effect. Moscow: Radio i svyaz, 1990, 264 p. (In Russ.)
52. Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. New York: Saunders College Publishing, 1976.
53. Asahina H., Shindo K., Morita A. Electronic structure of black phosphorus in self-consistent pseudopotential approach. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1982; 51: 1193—1199. <https://doi.org/10.1143/jpsj.51.1193>
54. Pudalov V.M. Metallic conduction, apparent metal-insulator transition and related phenomena in two-dimensional electron liquid. In: *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*. 2004; 157: 335—356.
55. Altshuler B.L., Aronov A.G., Khmel'nitsky L.E. Negative magnetoresistance in semiconductors in the hopping conduction region. *JETP Letters*, 1982; 36(5): 157—160. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Харченко Андрей Андреевич — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, лаборатория физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail XaaTM@mail.ru

Федотова Юлия Александровна — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, заместитель директора; Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>; e-mail: Julia@hep.by

Andrei A. Kharchenko — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>; e-mail XaaTM@mail.ru

Julia A. Fedotova — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Deputy-Director; Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>; e-mail: Julia@hep.by

Слабухо Валерия Юрьевна — студент, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; e-mail: vs.4550817@gmail.com

Федотов Александр Кириллович — доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: fedotov@bsu.by

Пашкевич Алексей Владимирович — младший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов, Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; аспирант, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.paschkevich@yandex.by

Свито Иван Антонович — канд. физ.-мат. наук, заместитель заведующего кафедрой, ведущий научный сотрудник, доцент кафедры энергофизики физического факультета, Белорусский государственный университет, просп. Независимости, д. 4, Минск, 220030, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>; e-mail: ivansvito184@gmail.com

Бушинский Максим Владиславович — канд. физ.-мат. наук, заведующий лабораторией неметаллических ферромагнетиков, Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», ул. П. Бровки, д. 19, Минск, 220072, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>; e-mail: bushinsky@physics.by

Valeryia Yu. Slabukho — Student; Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; e-mail: vs.4550817@gmail.com

Alexander K. Fedotov — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>; e-mail: fedotov@bsu.by

Alexey V. Pashkevich — Junior Researcher, Laboratory of Advanced Materials Physics, Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; Postgraduate Student, Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7787-4449>; e-mail: alexei.paschkevich@yandex.by

Ivan A. Svito — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Deputy Head of the Department, Leading Researcher, Associate Professor of Energy Physics, Faculty of Physics, Belarusian State University, 4 Nezalezhnosti Ave., Minsk 220030, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4510-0190>; e-mail: ivansvito184@gmail.com

Maxim V. Bushinsky — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory Nonmetallic Ferromagnets, SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus”, 19 P. Brovki Str., Minsk 220072, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7234-6866>; e-mail: bushinsky@physics.by

*Поступила в редакцию 29.11.2021; поступила после доработки 20.02.2022 принята к публикации 21.02.2022
Received 29 November 2021; Revised 20 February 2022; Accepted 21 February 2022*

* * *