

УДК 621.315.592

## АНИЗОТРОПИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ХОЛЛА И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ГЕРМАНИЕМ

© Т.Е.Свечникова, М.А.Коржуев, Н.М.Максимова,  
П.П.Константинов, Г.Т.Алексеева

Институт металлургии им.А.А.Байкова Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия  
(Получена 13 марта 1995 г. Принята к печати 31 мая 1995 г.)

В интервале температур  $80 \div 410$  К исследована анизотропия коэффициента Холла  $R$  и электросопротивления  $\rho$  монокристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , легированных германием (содержание Ge в шихте  $x = 0 \div 1$  ат%). Обнаружено, что в легированных образцах холловский фактор  $\bar{B} = (2B_{231} + B_{123})/3$  и анизотропия коэффициента Холла  $R_{231}/R_{123}$  возрастают, а анизотропия электросопротивления  $\rho_{33}/\rho_{11}$  убывает, что связывается с увеличением анизотропии рассеяния носителей тока при легировании.

Теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердые растворы на его основе — эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в интервале температур  $\sim 200 \div 350$  К [1]. Соединения типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической симметрией (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ), состоящие из чередующихся вдоль тригональной оси слоев — квинтетов атомов ( $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ ) [1]. Химическая связь в пределах квинтетов — сильная ковалентно-ионная, между квинтетами — слабая, как предполагается, ван-дер-ваальсова ( $\text{Te}^1\text{-Te}^1$ ), что определяет: 1) возможность легкого скалывания образцов по плоскостям спайности (0001) (индексы даны в гексагональной установке кристаллов); 2) возможность внедрения (интеркаляции) ряда легирующих добавок в ван-дер-ваальсовы щели; 3) значительную анизотропию всех физических и, в частности, электрофизических свойств монокристаллов [1–8], последнюю объясняли анизотропией эффективных масс  $m$  в рамках шестиэллипсоидной модели энергетического спектра  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Дрэббла и Вольфа в приближении изотропного [2] или анизотропного рассеяния носителей тока [3].

Влияние германия на электрофизические свойства сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследовали в [9–14]. Было найдено, что германий в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

является электрически слабо активной политропической примесью [9–11]. При введении Ge в количестве менее 0.1 ат% он взаимодействует с антиструктурными дефектами в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , уменьшая их концентрацию и тем самым играя роль слабого донора [12]. После истощения антиструктурных дефектов (при содержании Ge > 0.1 ат%) атомы германия входят в подрешетку висмута, образуя дефекты замещения  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$ . При этом Ge становится слабым акцептором.

Влияние германия на электрофизические и механические свойства сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$  ранее исследовали в [14]. В настоящей работе впервые на образцах больших размеров, выращенных по методике [14,15], при направлениях тока  $\mathbf{I} \perp \bar{3}$  и  $\mathbf{I} \parallel \bar{3}$  проведены исследования анизотропии коэффициента Холла  $R$  и электросопротивления  $\rho$  монокристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , легированных германием.

## Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  с содержанием германия в шихте  $x = 0 \div 1$  ат% получали методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы (табл. 1) [14,15]. Исходными материалами для синтеза служили висмут марки Ви 0000, теллур ТВ4, селен «ос.ч.» и германий с удельным сопротивлением 40 Ом·см. Скорость вытягивания слитков составляла 0.45 мм/мин, монокристаллы росли перпендикулярно оси  $\bar{3}$  в направлении  $[10\bar{1}0]$ . Кристаллы имели вид пластин длиной до 120 мм, шириной до 20 мм и толщиной до 15 мм. Образцы для измерений размерами  $2 \times 4.5 \times 8$  мм<sup>3</sup> необходимой ориентации вырезали с помощью электроискровой резки из концов монокристаллов на расстоянии 100 ÷ 110 мм от затравки. Плотность дислокаций в образцах ( $\sim 10^3 \div 10^4$  см<sup>-2</sup>) определяли методом селективного травления плоскостей скола (0001). Содержание германия в образцах  $x'$  определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в варианте электротермического анализа [14]. Как оказалось,  $x' < x$  (табл. 1), что связывается с низкими значениями эффективного коэффициента распределения германия в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ :  $k_{\text{eff}} = 0.13$  [14], 0.17 [9].

Измерения независимых компонент тензоров коэффициента Холла  $R_{123}$  ( $\mathbf{I} \perp \bar{3}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \bar{3}$ ),  $R_{231}$  ( $\mathbf{I} \parallel \bar{3}$ ,  $\mathbf{H} \perp \bar{3}$ ) и электросопротивления  $\rho_{33}$  ( $\mathbf{I} \parallel \bar{3}$ ,  $\mathbf{H} = 0$ ),  $\rho_{11}$  ( $\mathbf{I} \perp \bar{3}$ ,  $\mathbf{H} = 0$ ) проводили в интервале температур 80 ÷ 410 К на переменном токе  $I$  в слабом переменном магнитном поле  $H$  с точностью  $\sim 3\%$  [16].

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны температурные зависимости компонент тензоров  $R_{231}$  (а),  $R_{123}$  (б),  $\rho_{33}$  (с) и  $\rho_{11}$  (д) для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  ( $x = 0 \div 1$  ат%), на рис. 2 приведены соответствующие зависимости анизотропии коэффициента Холла  $R_{231}/R_{123}$  (а) и электросопротивления  $\rho_{33}/\rho_{11}$  (б), на рис. 3 представлены зависимости  $\rho_{33}/\rho_{11} = f(R_{231}/R_{123})$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  в сравнении с другими сплавами на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Из рис. 1–3 видно, что 1) температурные зависимости компонент тензоров  $R$  и  $\rho$  сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  подобны таковым

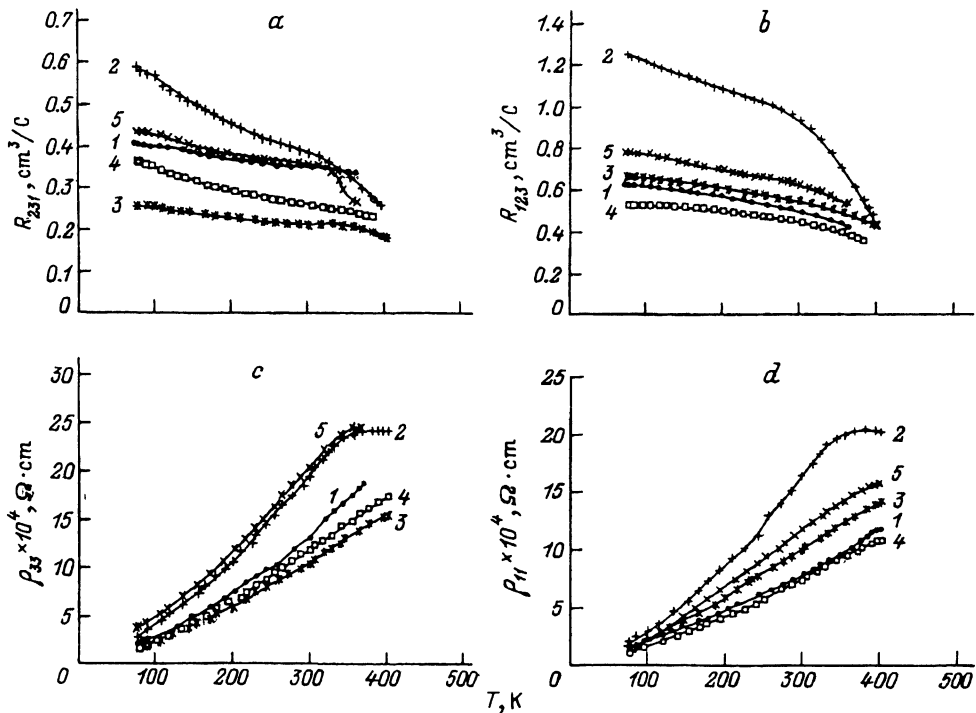


Рис. 1. Температурные зависимости компонент тензоров эффекта Холла  $R_{231}$  (a),  $R_{123}$  (b) и электросопротивления  $\rho_{33}$  (c),  $\rho_{11}$  (d) в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$ . Содержание Ge в шихте  $x$ , ат%: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 1.

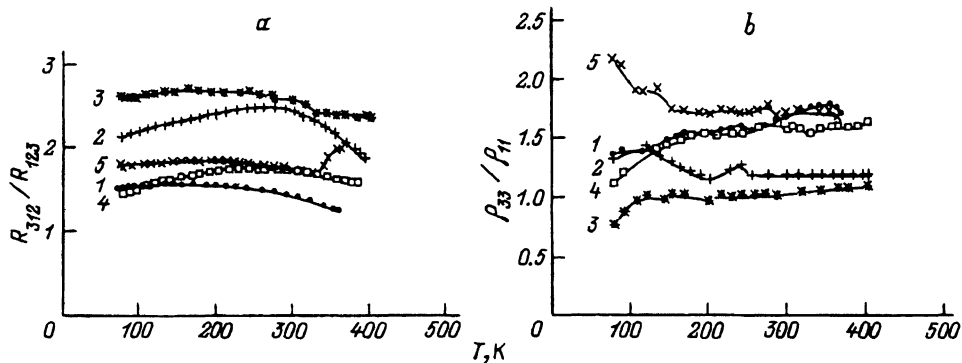


Рис. 2. Температурные зависимости анизотропии коэффициента Холла  $R_{312}/R_{123}$  (a) и электросопротивления  $\rho_{33}/\rho_{11}$  (b) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$ . Содержание Ge в шихте  $x$ , ат%: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 1.

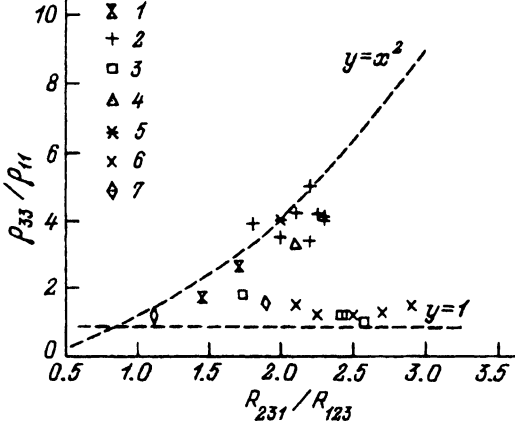


Рис. 3. Зависимость анизотропии электросопротивления  $\rho_{33}/\rho_{11}$  от анизотропии эффекта Холла  $R_{231}/R_{123}$  для различных сплавов при комнатной температуре. 1 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_2.85\text{Se}_{0.15}$ ; 2 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $y = 0.06, 0.12, 0.18$ ) [6,8]; 3 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$ ; 4 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [4]; 5 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [5]; 6 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{In})$  [7]; 7 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Sb})$  [7]. 4 —  $p$ -типа, остальные —  $n$ -типа проводимости.

для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1]; 2) анизотропия  $R$  и  $\rho$  сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  слабо зависит от температуры; 3) в сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  абсолютные значения анизотропии коэффициента Холла  $R_{231}/R_{123}$  возрастают, а анизотропии электросопротивления  $\rho_{33}/\rho_{11}$  убывают по сравнению с нелегированными материалами. Подобное поведение  $R_{231}/R_{123}$  и  $\rho_{33}/\rho_{11}$  наблюдали ранее в сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{In})$  (рис. 3, точки 6) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Sb})$  (точки 7) [6]. Изменение соотношения  $R_{231}/R_{123}$  и  $\rho_{33}/\rho_{11}$  в легированных сплавах может быть связано с изменением зонной структуры, степени заполнения экстремумов и с проявлением новых механизмов рассеяния носителей тока [1].

**Эффекты легирования.** В табл. 1 приведены термоэдс  $\alpha$ , холловская ( $n^* = 1/Re$ ) и расчетная ( $n$ ) из зависимости  $\alpha = f(n)$  для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1] концентрации носителей тока в зависимости от содержания германия в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$ . Исходя из величин  $\alpha$ ,  $n^*$  и  $n = -A\bar{B}/\bar{R}e = -AB_{231}/R_{231}e = -AB_{123}/R_{123}e$  (здесь  $A$  и  $B$  — изотропная и анизотропная части холловского фактора соответственно) рассчитывали приведенную энергию Ферми  $\eta = E_F/k_0T$ , холловские факторы  $A = F_{3/2}F_{2r+1/2}/F_{r+1}^2$  (здесь  $F_n(\eta)$  — интегралы Ферми,  $r = 0$  — параметр рассеяния,  $\bar{R} = (2R_{231} + R_{123})/3$  — табл. 1, а также  $B_{231}$  и  $B_{123}$  — табл. 2).

Полученные параметры (табл. 1) немонотонно изменялись при увеличении содержания примеси в образцах, что может указывать на политропию Ge в материале. Однако в отличие от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [9–12] в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  при  $x < 0.3$  ат% германий обладает слабым акцепторным действием, при  $x > 0.3$  ат% — слабым донорным (табл. 1). Из анализа угловых коэффициентов наклона прямых, показывающих тенденцию изменения соответствующих характеристик материала с ростом  $x$ , следует, что введение германия ( $x = 0 \div 1$  ат%) в целом не меняет концентрации носителей тока  $n$  и соответственно термоэдс  $\alpha$  материала, однако увеличивает среднее значение электросопротивления образцов  $\bar{\rho} = (2\rho_{11} + \rho_{33})/3$  за счет дополнительного рассеяния носителей тока на примеси.

Малое содержание германия в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  и его низкая электрическая активность, ведущая к незначительным изменени-

Таблица 1. Характеристики исследованных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_0.15(\text{Ge})$  при комнатной температуре

Содержание Ge в шихте/образце $x[\text{at}\%]/x'[\text{at}\%]$	Термоэдс $\alpha$ , мкВ/К	Электросопротивление $\bar{\rho} \cdot 10^2$ , Ом·см	Концентрация электронов $n^* [10^{19} \text{см}^{-3}] / n [10^{19} \text{см}^{-3}]$	Энергия Ферми $E_F/k_0T$	Холловские факторы $A$ ( $r=0$ ) $B_e$
0/0	220	9.1	1.40/1.00	-0.2	1.14
0.2/0.01	260	17.6	0.83/0.56	-1.0	1.16
0.3/0.012	215	10.0	1.43/1.26	-0.1	1.14
0.5/0.017	210	9.2	1.63/1.41	0.0	1.13
0.1/0.028	230	21.4	1.16/0.71	-0.7	1.15

Таблица 2. Расчетные значения компонент тензоров  $B$ ,  $R$  и  $\rho$  образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_0.15(\text{Ge})$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре

Содержание Ge в шихте $x$ , ат%	Параметры модели Дрэббля-Вольфа ( $c^2 = 0.0546$ )				Компоненты тензоров (расчет и эксперимент)			
	$\gamma'_1$	$\gamma'_3$	$\gamma'_5$	$\gamma'_4$	$B_{231}$	$B_{123}$	$R_{231}/R_{123}$	$\rho_{33}/\rho_{11}$
0	1.8	0.16	3.7		0.72	0.49	1.46	1.67
0.2	0.85	0.085	4.4		0.72*	0.49*	1.41*	1.66*
0.3	0.30	0.12	0.3		0.73	0.30	2.42	1.19
0.5	0.8	0.18	0.7		0.73*	0.30*	2.42*	1.18*
1.0	1.7	0.11	5.1		0.96	0.39	2.44	1.06
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	1.21	0.093	0		0.97*	0.38*	2.56*	1.02*
					0.89	0.53	1.68	1.57
					0.89*	0.53*	1.71*	1.56*
					0.63	0.37	1.69	1.71
					0.63*	0.36*	1.73*	1.71*
					0.67	0.32	2.05	4.09

Примечание. \* — эксперимент.

лям  $\eta$  (табл. 1), позволяя считать полагаать, что легирование не меняет существенно зонную структуру и анизотропию свойств за счет изменения  $\eta$ . Можно предположить, что основным фактором, влияющим на изменение соотношения  $R_{231}/R_{123}$  и  $\rho_{33}/\rho_{11}$  в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  является рост анизотропии рассеяния носителей тока.

*Термодинамический анализ.* Согласно [17], в анизотропном проводнике, находящемся в магнитном поле  $H$ , электрические напряжения  $E_i$  и токи  $I_j$  связаны тензорным уравнением  $E_i = \rho_{ij}I_j - \rho_{ijk}I_jH_k + \rho_{ijkl}I_jH_kH_l$  ( $i, j, k = 1, 2, 3$ ), которое при  $H = H_z$  может быть записано в матричной форме  $E = \hat{\rho}J$ , где

$$\hat{\rho} = \begin{vmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} + H_z R_{xy} & \rho_{xz} + H_z R_{xz} \\ \rho_{xy} - H_z R_{xy} & \rho_{yy} & \rho_{yz} + H_z R_{yz} \\ \rho_{xz} - H_z R_{xz} & \rho_{yz} - H_z R_{yz} & \rho_{zz} \end{vmatrix},$$

$\rho_{\lambda\lambda}$  и  $R_{\lambda\lambda}$  — компоненты тензора удельного электросопротивления и тензора коэффициента Холла соответственно ( $x = 1$ ;  $y = 2$ ;  $z = 3$ ). Из термодинамики необратимых процессов следует, что матрица  $\hat{\rho}$  положительно определена, что приводит к положительности ее главных миноров

$$\rho_{11} = \rho_{22} \geq 0; \quad \rho_{33} \geq 0; \quad (1)$$

$$\rho_{11}^2 \geq \rho_{12}^2 - H^2 R_{123}^2; \quad \rho_{11}\rho_{33} \geq \rho_{13}^2 - H^2 R_{231}^2. \quad (2)$$

Комбинируя неравенства (2) при условии

$$\rho_{12} \ll H^2 R_{123}^2, \quad (3)$$

получаем соотношение

$$\frac{\rho_{33}}{\rho_{11}} \geq \frac{R_{123}^2}{R_{231}^2}, \quad (4)$$

связывающее анизотропию электросопротивления и коэффициента Холла в анизотропных проводящих средах. Соотношение (4) выполняется в своей предельной форме  $(\rho_{33}/\rho_{11})^{1/2} = R_{123}/R_{231}$  для низкосимметричных фаз GeTe ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -) [18], а также для сплавов  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  (рис. 3). Однако для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{In}\rangle$  соотношение (4) не выполняется с точностью до знака ( $\rho_{33}/\rho_{11} < R_{123}/R_{231}$ ). Последнее может указывать на невыполнение в легированных кристаллах условия (3) из-за значительной величины поперечных компонент ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{I}$ ) тензора поперечного ( $\mathbf{I} \perp \mathbf{H}$ ) магнетосопротивления  $\rho_{12}$  (так называемого четного, или квадратичного, по магнитному полю эффекта Холла [19–20]). Поскольку четный эффект Холла определяется анизотропией  $m$  и  $\tau$  [19], соотношение  $\rho_{12} > 0$  может указывать на значительную анизотропию рассеяния носителей тока в исследованных образцах (табл. 1).

*Вычисление кинетических коэффициентов.* Вычисление кинетических коэффициентов для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  проводили с использованием шестиэллипсоидной модели энергетического спектра

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Дрэббля и Вольфа [1] с учетом анизотропии рассеяния [3]. Для изотропного рассеяния согласно [1] компоненты тензоров  $R$  и  $\rho$  выражаются в виде

$$R_{123} = B_{123} R_0 = \frac{4\gamma_1(c^2 + \gamma_2 s^2)}{(c^2 + \gamma_2 s^2 + \gamma_1)^2} R_0, \quad (5)$$

$$R_{231} = B_{231} R_0 = \frac{\gamma_1(s^2 + \gamma_2 c^2 + \gamma_3^{-1})}{(c^2 + \gamma_2 s^2 + \gamma_1)(s^2 + \gamma_2 c^2)} R_0, \quad (6)$$

$$\frac{\rho_{33}}{\rho_{11}} = \frac{c^2 + \gamma_2 s^2 + \gamma_1}{s^2 + \gamma_2 c^2}, \quad (7)$$

где  $\gamma_1 = m_1/m_2$ ,  $\gamma_2 = \gamma_1/\gamma_3 = m_1/m_3$ ,  $\gamma_3 = m_3/m_2$ ,  $c = \cos \theta$ ,  $s = \sin \theta$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  — компоненты тензора эффективной массы эллипсоида,  $\theta$  — угол поворота эллипсоидов вокруг оси  $y$ ,  $R_0 = -A/ne$  — изотропный коэффициент Холла.

Переход к анизотропному рассеянию в формулах (5) и (6) осуществляется простой заменой  $\gamma_i \leftrightarrow \gamma'_i$ , где  $\gamma'_1 = m_1\tau_{22}/m_2\tau_{11}$ ,  $\gamma'_2 = m_1\tau_{33}/m_3\tau_{11}$ ,  $\gamma'_3 = m_3\tau_{22}/m_2\tau_{33}$ , формула (7) при переходе к анизотропному рассеянию меняет свою структуру

$$\frac{\rho_{33}}{\rho_{11}} = \frac{c^2 + \gamma'_2 s^2 + \gamma'_1 - 2cs\gamma'_4}{s^2 + \gamma'_2 c^2 + 2cs\gamma'_4}. \quad (8)$$

Здесь  $\gamma'_4 = \alpha_{13}/\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{ij}$  — не зависящая от энергии  $\epsilon$  анизотропная часть тензора времени релаксации  $\tau_{ij} = \alpha_{ij}\epsilon^{\tau-1/2}$  [3].

Расчетные значения компонент тензоров  $B$ ,  $R$  и  $\rho$  образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре приведены в табл. 2. При расчетах в качестве основы использовали параметры модели Дрэббля–Вольфа ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $c^2$ ), полученные ранее для сплавов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  в приближении изотропного рассеяния (см. табл. 2) [1], а изменение величин  $\gamma'_1$ ,  $\gamma'_2$  и  $\gamma'_3$  связывали с учетом анизотропии рассеяния. Варьирование параметров модели при условии  $c^2 = \text{const}$  показало, что необходимый рост  $B_{231}$ ,  $B_{123}$  и  $R_{231}/R_{123}$  при одновременном уменьшении  $\rho_{33}/\rho_{11}$  в сплавах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  можно объяснить только при учете анизотропии рассеяния в случае вклада недиагональных компонент времени релаксации ( $\gamma'_4 \neq 0$ ). Соответствующие параметры находили методом подбора с учетом слабой зависимости величины  $B_{231}$  от  $\gamma'_1$  и величины  $R$  от  $\gamma'_3$ , получено удовлетворительное согласие расчетов с экспериментом (табл. 2).

Результаты расчетов показывают, что при переходе от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\tau_{22}/\tau_{11} = \tau_{22}/\tau_{33} = 1$ ,  $\tau_{13}/\tau_{11} = 0$ ) к сплавам  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}(\text{Ge})$  ( $\tau_{22}/\tau_{11} \simeq 0.9$ ,  $\tau_{22}/\tau_{33} \simeq 1.4$ ,  $\tau_{13}/\tau_{11} \simeq 2.8$ ) в системе координат, связанной с отдельным эллипсоидом, уменьшается относительная величина  $\tau_{33}$  и появляется отличная от нуля компонента  $\tau_{13}$ . Поскольку в использованной нами модели [1] угол наклона эллипсоидов к базовой плоскости составляет  $\theta = 76^\circ 31'$ , это означает, что возрастает эффективное сечение рассеяния вдоль тригональной

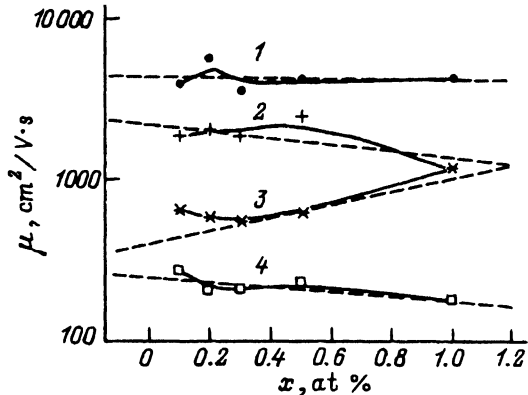


Рис. 4. Подвижности электронов  $\mu_{33}$  (2, 4) и  $\mu_{11}$  (1, 3) сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$  в зависимости от содержания германия в шихте.  
 T, K: 1, 2 — 80; 3, 4 — 300.

оси кристалла. При понижении температуры величины параметров изменялись ( $\bar{\gamma}' = 0.72$ ,  $\bar{\gamma}'_3 = 0.22$ ,  $\bar{\gamma}'_4 = 0.7$ ,  $\tau_{22}/\tau_{11} \approx 0.6$ ,  $\tau_{22}/\tau_{33} \approx 2.4$ ,  $\tau_{13}/\tau_{11} \approx 0.7$  при 80 K), что указывает на увеличение вклада рассеяния на примеси, при этом величина  $\tau_{13}/\tau_{11}$  уменьшалась за счет роста абсолютных значений  $\tau_{11}$  при понижении температуры.

*Механизм рассеяния.* Большая величина статической диэлектрической проницаемости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $\epsilon_0 \approx 85$ ) приводит к тому, что доминирующие в материале механизмы рассеяния носителей тока (на акустических фонах при высоких температурах, на экранированном кулоновском потенциале ионов примеси при низких температурах) описываются близкими значениями параметра рассеяния  $\tau \approx 0$  [1]. Введение примеси (Ge), видимо, не изменяет величины  $\tau$ , однако приводит к появлению существенной анизотропии рассеяния и соотношению  $\tau_{xy} \neq 0$ . Согласно [21], соотношение  $\tau_{xy} \neq 0$  указывает, что тензоры  $m$  и  $\tau$  материала в отдельных эллипсоидах так различаются по симметрии, что не могут быть одновременно приведены к диагональному виду. Замеченная особенность позволяет сделать некоторые предварительные предположения о механизме рассеяния носителей тока на примеси в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}\rangle$ .

На рис. 4 приведены зависимости компонент тензора подвижности электронов  $\mu_{33} = R_{123}\rho_{33}^{-1}/AB_{123}$  и  $\mu_{11} = R_{123}\rho_{11}^{-1}/AB_{123}$  при 80 и 300 K от содержания Ge в образцах. Для возможности сравнения значения подвижностей различных образцов были приведены к одной степени фермиевского вырождения ( $\eta = 0$ ) с учетом зависимости  $\mu = f(\eta) \approx F_{\tau+1}(\eta)/F_{3/2}(\eta)$  при  $\tau = 0$ . Из рис. 4 видно, что величина  $\mu_{33}$  уменьшается с ростом  $x$  (кривые 2 и 4), однако компонента  $\mu_{11}$  при этом практически не меняется при 80 K (кривая 1), а при 300 K даже возрастает (кривая 3). Столь необычная зависимость  $\mu_{11}$  может указывать на то, что атомы Ge в легированных образцах располагаются преимущественно в ван-дер-ваальсовых щелях и не оказывают существенного влияния на подвижность электронов в слое. В то же время за счет упрочнения межслоевых связей при легировании [21] они из-



меняют фоновый спектр образцов таким образом, что эффективное сечение рассеяния электронов на фонах в направлении, параллельном плоскости спайности, уменьшается. В направлении тригональной оси атомы Ge действуют на движущиеся электроны как дополнительные центры рассеяния и соответственно снижают  $\mu_{33}$ . В пользу высказанного предположения говорит низкая электрическая активность Ge ( $N_{Ge}/n \simeq 5 \div 6$ ,  $N_{Ge}$  — концентрация атомов Ge) в области акцепторного действия примеси (при  $x < 0.3$  ат%). Акцепторное действие Ge в материале можно связать с образованием частью германия дефектов замещения  $Ge_{\text{В}}$  [12], другая часть германия, видимо, размещается в ван-дер-ваальсовых щелях, где находится в неионизированном состоянии. Отметим, что именно в таких слоевых структурах можно ожидать больших значений анизотропии рассеяния носителей тока [22], а из-за соответствующего несовпадения главных осей тензоров  $m$  и  $\tau$  — и соотношения  $\tau_{xy} \neq 0$ . Более того, можно предположить, что образование любых сверхструктур в системе слоев  $Bi_2Te_3$  (в частности, по типу [10]), которые, по-видимому, также возможны и в сплавах  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}\langle Ge \rangle$  может привести к изменению анизотропии электрофизических свойств, подобному наблюдавшемуся выше (рис. 1–3). Учитывая резкое уменьшение отношения  $\rho_{33}/\rho_{11}$ , наблюдавшееся также и для сплавов  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}\langle In \rangle$  и  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}\langle Sb \rangle$  (рис. 3), можно предположить, что и некоторые другие примеси могут располагаться преимущественно в ван-дер-ваальсовых щелях  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ , определяя сильную анизотропию  $\tau$ . Поскольку, согласно нашим оценкам (табл. 2), анизотропия  $\tau$  достаточно велика также и в монокристаллах  $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ , представляется интересным произвести поиск возможности образования сверхструктур и в указанном твердом растворе. Для всех сплавов с большой величиной анизотропии рассеяния представляется интересным также провести измерения коэффициентов четного эффекта Холла ( $\rho_{12}$ ) и продольного ( $\mathbf{I} \parallel \mathbf{H}$ ) магнетосопротивления, которые могут достигать значительной величины [3, 19–22].

#### Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$*  (М., Наука, 1972).
- [2] В.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [3] И.Я. Коренблит. ФТТ, **2**, 3083 (1960).
- [4] Б.А. Ефимова, И.Я. Коренблит, В.И. Новиков, А.Г. Остроумов. ФТТ, **3**, 2746 (1961).
- [5] Б.А. Ефимова, В.И. Новиков, А.Г. Остроумов. ФТТ, **4**, 302 (1962).
- [6] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ, **20**, 3065 (1978).
- [7] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. *Электрон. техн., сер. 6, Материалы*, вып. 4 (241), 70 (1989).
- [8] В.А. Кутасов, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТТ, **29**, 3008 (1987).
- [9] G. Bergman. *Z. Naturforsch. A*, **18**, 1169 (1963).
- [10] H. Tamura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **5**, 593 (1966).
- [11] Н.Х. Абрикосов, Г.Т. Данилова-Добрякова. *Изв. АН СССР, Неорг. матер.*, **6**, 1798 (1970).
- [12] M. Predota, L. Benes, J. Horak. *Phys. St. Sol. (a)*, **100**, 401 (1987).
- [13] H. Sussmann, A. Priemuth. *Phys. St. Sol. (a)*, **82**, 561 (1984).
- [14] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.М. Максимова, Н.В. Поликарпова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева. *Неорг. матер.*, **30**, 168 (1994).

- [15] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.В. Поликарпова. Изв. АН СССР, Неорг. матер., **23**, 1128 (1987).
- [16] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. ФТП, **10**, 497 (1976).
- [17] N.C. Harman, G.M. Honig. *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications* (Acad. Press, N.Y., 1967).
- [18] М.А. Коржуев. *Теллурид германия и его физические свойства* (М., Наука, 1986).
- [19] П.И. Баранский, В.В. Байдаков, И.В. Даховский. ФТП, **5**, 1553 (1971).
- [20] П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. *Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1987).
- [21] К Херринг, Э. Фогт. В кн.: *Проблемы физики полупроводников* (М., Изд-во иностр. лит., 1957) с. 567.
- [22] В.Л. Винецкий, Н.В. Кухтарев. УФЖ, **18**, 1182 (1973).

Редактор Л.В. Шаронова

## The Hall coefficient $R$ and resistance $\rho$ anisotropy of germanium-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ single crystals

*T.E.Svechnikova, M.A.Korzhuev, N.M.Maximova, P.P.Konstantinov, C.T.Alexeeva*

A.A.Baikov Institute for Metallurgy, Russian Academy of Sciences, 117911 Moscow, Russia

The Hall coefficient  $R$  and resistance  $\rho$  anisotropy of  $n$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  single crystals doped with Ge ( $x = 0 \div 1$  at%) were studied in the temperature range  $80 \div 410$  K. A decrease in the resistance anisotropy  $\rho_{33}/\rho_{11}$  as well as an increase of the Hall factor  $\bar{B} = (2B_{231} + B_{123})/3$  and the Hall coefficient anisotropy  $R_{231}/R_{123}$  were observed for doped samples. The effects have been shown to result from the carrier scattering anisotropy increase due to doping.