

## Влияние Ti на гальваномагнитные свойства монокристаллов $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$

© В.А. Кульбачинский, Г.В. Земитан, Ч. Драшар, П. Лостак

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 24 июня 1997 г.

В окончательной редакции 13 ноября 1997 г.)

Исследованы параметры кристаллической решетки, эффект Холла, эффект Шубникова–де Гааза, термоэдс у монокристаллов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  в зависимости от содержания титана в диапазоне  $0 < x < 0.04$ . Показано, что увеличение содержания титана уменьшает исходную концентрацию дырок в образцах без существенного изменения энергетического спектра.

Теллуриды висмута ( $Bi_2Te_3$ ) и сурьмы ( $Sb_2Te_3$ ) и смешанные кристаллы на их основе широко применяются в термоэлектрических приборах. Кристаллическая решетка  $Sb_2Te_3$  представляет собой набор сложных слоев-квинтетов, которые чередуются в последовательности  $Te(1)-Sb-Te(2)-Sb-Te(1)$ , где цифры (1) и (2) обозначают различные положения атомов Te в решетке. В работах по исследованию валентной зоны  $Sb_2Te_3$  [1–4] было установлено наличие двух валентных зон и справедливость шестиэллипсоидной модели Драббла–Вольфа [5] для описания поверхности Ферми верхней валентной зоны [6–10]. Характерные точечные дефекты, связанные с расположением атомов Sb в местах Te (антиструктурные дефекты), приводят к *p*-типу проводимости монокристаллов  $Sb_2Te_3$  и к высокой концентрации дырок (до  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). Легирование атомами металлов  $Sb_2Te_3$  позволяет получать материалы с требуемыми физическими параметрами, такими как электро- и теплопроводность, подвижность дырок, термоэдс, что чрезвычайно важно при разработке термоэлектрических устройств. Введение в подрешетку Sb атомов металлов, например In, увеличивает полярность связи Sb–Te, что приводит к уменьшению концентрации антиструктурных дефектов, а следовательно, и концентрации дырок [6–10]. Однако подвижность дырок в кристаллах  $In_xSb_{2-x}Te_3$  резко уменьшается с ростом концентрации In.

В настоящей работе исследуется влияние титана на гальваномагнитные свойства в области температур  $4.2 < T < 300 \text{ K}$ , эффект Шубникова–де Гааза, параметры решетки, термоэдс у монокристаллов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  при изменении содержания титана ( $0 \leq x \leq 0.04$ ).

### 1. Образцы и методика измерений

Монокристаллы  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  были выращены в два этапа. Вначале синтезировался поликристаллический  $TiTe_2$  из элементов Te и Ti чистоты 99.999%, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 5 дней. Анализ показал, что в этих условиях синтезируется монофазный  $TiTe_2$ . Далее использовалась смесь Sb, Te и  $TiTe_2$  в соотношении, которое соответствовало атомному составу  $(Sb + Ti)/Te = 2/3$  и про-

изводился синтез поликристаллов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  в течение двух дней при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Направленный рост монокристаллов осуществлялся модифицированным методом Бриджмена в градиенте температур  $400 \text{ K/cm}$  со скоростью  $0.13 \text{ cm/h}$ . Выращенные монокристаллы отжигались при  $T = 730^\circ\text{C}$  и освобождались от ампулы. Ось *C* всегда была перпендикулярна направлению движения в печи. Первоначальная концентрация Ti определялась по загрузке в ампулу и уточнялась микрозондовым анализом. Из слитков электроискровым методом вырезались образцы размером  $0.8 \times 0.8 \times 5 \text{ mm}$ , к которым подпаивались шесть контактов (два токовых и четыре потенциальных). При измерениях ток направлялся по бинарной оси, магнитное поле *B* было параллельно тригональной оси. Для создания магнитного поля до 10 Т использовался сверхпроводящий соленоид.

Параметры кристаллической решетки *a* и *c* и объем элементарной ячейки *V* в зависимости от измерений концентрации атомов Ti у  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  приводятся в табл. 1. Как видно из этой таблицы, оба параметра и объем элементарной ячейки уменьшаются при увеличении *x*. Для образцов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  с семью разными составами ( $0.001 \leq x \leq 0.04$ ) были исследованы термоэдс при комнатной температуре, зависимости сопротивления от температуры при  $4.2 < T < 300 \text{ K}$ , эффект Холла, а также магнитосопротивление и эффект Шубникова–де Гааза. Некоторые параметры исследованных образцов приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Параметры решетки *a* и *c* монокристаллов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  при комнатной температуре

<i>x</i>	Концентрация атомов Ti, $10^{19} \text{ cm}^{-3}$	<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm	<i>V</i> , $\text{nm}^3$
0	0	0.42648(3)	3.0450(1)	0.47964(6)
0.001	0.14	0.42657(4)	3.0443(2)	0.47973(9)
0.007	0.97	0.42649(3)	3.0440(2)	0.47950(7)
0.01	6.2	0.42641(4)	3.0438(2)	0.47930(9)
0.02	10.1	0.42635(3)	3.0441(2)	0.47920(7)
0.04	19.0	0.42633(3)	3.0440(2)	0.47914(8)

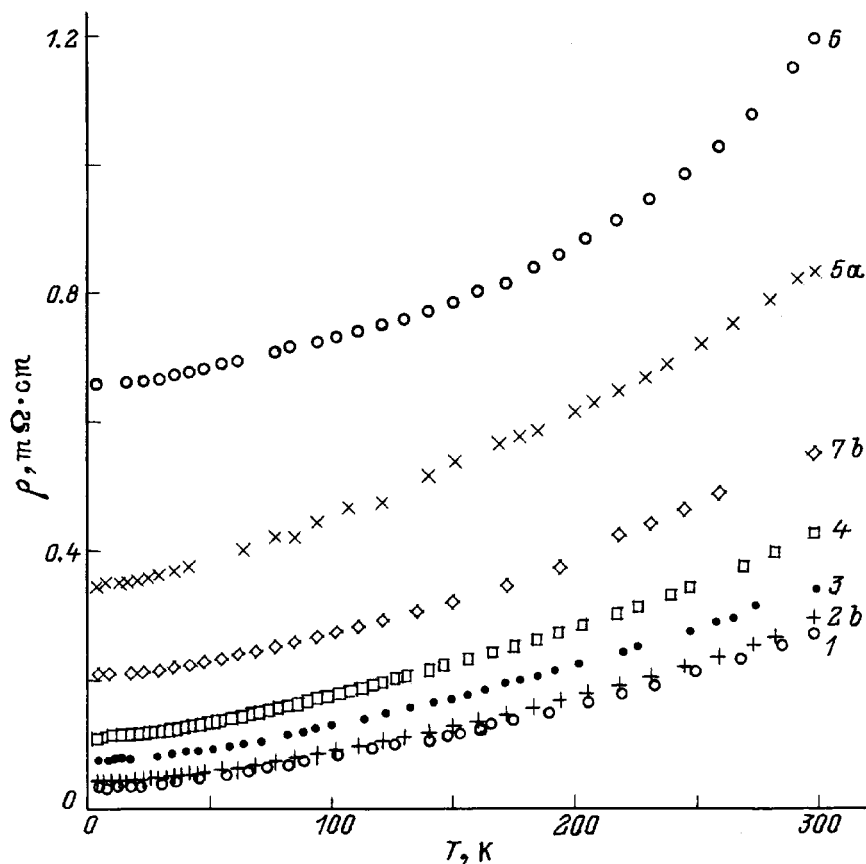


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления образцов  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ . Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

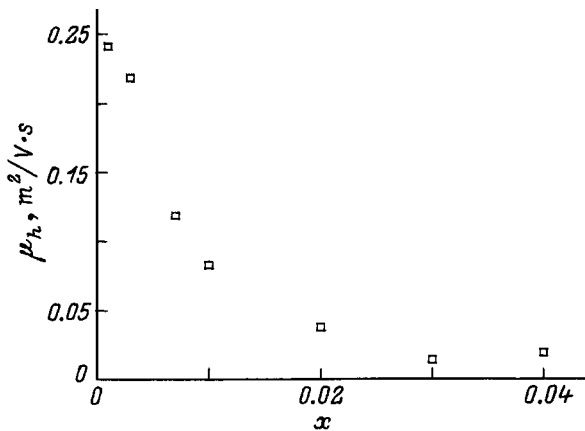
На рис. 1 приведены зависимости сопротивления исследованных образцов от температуры, которые указывают на характерное для теллурида сурьмы с большой концентрацией дырок уменьшение сопротивления при понижении температуры. С ростом содержания титана

сопротивление образцов увеличивается для всех температур. Это связано с тем, что увеличение содержания титана уменьшает концентрацию дырок в кристаллах. Это следует как из увеличения сопротивления, так и из данных по зависимости коэффициента Холла от содержания Тi (табл. 2). Интересной особенностью обладают зависимости коэффициента Холла от температуры для большинства образцов: при понижении температуры ко-

Таблица 2. Параметры образцов  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$

Номер образца	$x$	$\rho^{300}/\rho^{4.2}$	$R_h^{4.2}$ , $\text{cm}^3/\text{C}$	$R_h^{300}$ , $\text{cm}^3/\text{C}$	$\mu_h^{4.2}$ , $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$\mu_h^{300}$ , $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Термоэдс, $\mu\text{V}/\text{K}$ (при 300 K)
1	0.001	7.91	0.082	0.082	0.2412	0.0305	80
2a	0.003	6.86	0.035	—	—	—	—
2b	0.003	6.70	0.094	0.080	0.2186	0.0277	—
3	0.007	4.46	0.090	0.168	0.1184	0.0496	103
4	0.01	3.87	0.091	0.216	0.0827	0.0507	95
5a	0.02	2.41	0.131	0.363	0.0379	0.0436	99
5b	0.02	3.29	0.061	—	—	—	—
6	0.03	1.81	0.098	—	0.0144	—	—
7a	0.04	2.60	0.034	—	—	—	—
7b	0.04	2.44	0.049	0.107	0.0191	0.0170	94

Примечание.  $\rho^{300}/\rho^{4.2}$  — отношение сопротивлений при температурах 300 и 4.2 K,  $R_h^{4.2}$  и  $R_h^{300}$  — коэффициенты Холла,  $\mu_h^{4.2}$  и  $\mu_h^{300}$  — холловские подвижности (при температуре 4.2 и 300 K соответственно).



**Рис. 2.** Зависимость холловской подвижности  $\mu_h$  в образцах  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  от концентрации Ti при температуре 4.2 К.

эффицент Холла  $R_h$  уменьшается до  $\approx 77$  К и далее почти не изменяется. В случае одного типа носителей тока это приводило бы к парадоксальному увеличению их концентрации при понижении температуры. Для двух типов дырок, "легких" и "тяжелых", существование которых установлено ранее в теллуриде сурьмы [1,2] и параметры которых измерены в [1,3,4,7,9], такое поведение  $R_h(T)$  удастся количественно описать. При этом подвижности легких и тяжелых дырок растут с понижением температуры, а концентрации не изменяются. Холловские подвижности  $\mu_h$  в зависимости от содержания титана в образцах представлены на рис. 2. Как и в случае легирования In [7–9], величина  $\mu_h$  уменьшается в  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  с ростом  $x$ , но не столь существенно, как в  $In_xSb_{2-x}Te_3$ .

Измерения термоэдс при комнатной температуре показали, что ее величина незначительно уменьшается при увеличении концентрации титана в образцах. Эти данные приведены в табл. 2.

Для исследования энергетического спектра образцов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  применялся эффект Шубникова–де Гааза. На рис. 3 приведены в качестве примера осцилляции поперечного магнитосопротивления при направлении магнитного поля вдоль оси C (т.е. перпендикулярно слоям) у двух образцов  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  с  $x = 0.003$  (№ 2) и  $x = 0.007$ . В этой ориентации совпадают все шесть экстремальных сечений S поверхности Ферми. Обратим внимание на наблюдающееся в осцилляциях спиновое расщепление. На рис. 4 показана зависимость сечения S от содержания титана  $x$ . Как видно из этого рисунка, сечение уменьшается с ростом  $x$ . Для количественного сравнения результатов измерений эффекта Холла и эффекта Шубникова–де Гааза необходимо знать анизотропию поверхности Ферми. Исследовать угловую зависимость экстремальных сечений в  $In_xSb_{2-x}Te_3$  не удалось, так как диапазон магнитных полей слишком мал. Количественные оценки можно сделать, учитывая результаты работ [1,3]. Эллипсоидальная непараболи-

ческая модель удовлетворительно описывает энергетический спектр легких дырок  $Sb_2Te_3$ . В этой модели закон дисперсии может быть записан в виде

$$E(k) = \hbar^2/2m (\alpha_{11}k_1^2 + \alpha_{22}k_2^2 + \alpha_{33}k_3^2 + \alpha_{23}k_2k_3), \quad (1)$$

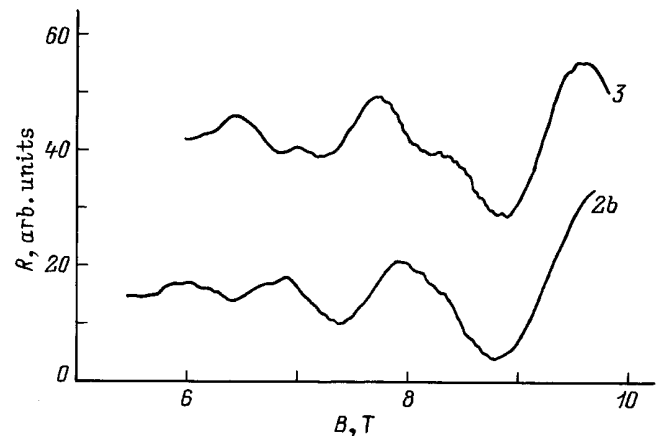
где компоненты тензора обратных эффективных масс  $\alpha_{ij}$  зависят от энергии, а  $k_1, k_2, k_3$  параллельны бинарной, биссекторной или тригональной осям кристалла соответственно. Угол наклона  $\theta$  эллипсоида выражается через  $\alpha_{ij}$  следующим образом:

$$\text{tg}(2\theta) = 2\alpha_{23}/(\alpha_{33} - \alpha_{22}), \quad (2)$$

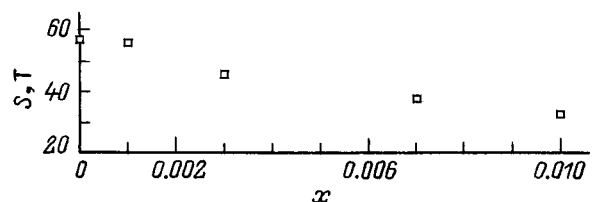
а период осцилляций Шубникова–де Гааза  $\Delta(1/B)$  связан с параметрами  $\alpha_{ij}$  формулой

$$\begin{aligned} \Delta(1/B) = e\hbar/m_0E_F [ & (\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) \cos^2 \alpha \\ & + \alpha_{11}\alpha_{33} \cos^2 \beta + \alpha_{11}\alpha_{22} \cos^2 \gamma \\ & - 2\alpha_{11}\alpha_{23} \cos \beta \cos \gamma ]^{1/2}, \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$  — косинусы углов между магнитным полем и осями 1, 2, 3. В монокристаллах  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$ , согласно исследованному нами эффекту Шубникова–де Гааза, поверхность Ферми легких дырок может быть описана шестиэллипсоидной моделью. Угол



**Рис. 3.** Осцилляции Шубникова–де Гааза поперечного магнитосопротивления при  $T = 4.2$  К и магнитном поле, направленном параллельно оси C, в образцах  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  № 2 б и 3.



**Рис. 4.** Зависимости величины шести совпадающих экстремальных сечений поверхности Ферми S в образцах  $Sb_{2-x}Ti_xTe_3$  от содержания титана  $x$  при направлении магнитного поля параллельно оси C.

наклона эллипсоидов возьмем  $\approx 50^\circ$ , как и в чистом  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [3]. Для расчета концентраций дырок в верхней валентной зоне мы использовали формулы (1)–(3). Расчет с параметрами энергетического спектра  $\alpha_{ij}$ , определенными в работе [3], показывает, что изменение концентрации дырок может быть описано уменьшением энергии Ферми в  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$  в рамках модели жестких зон, т.е. если считать, что анизотропия и углы наклона эллипсоидов поверхности Ферми не изменяются при изменении концентрации дырок.

Таким образом, в работе установлено, что введение атомов Ti в подрешетку Sb понижает концентрацию исходных дырок в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , т.е. Ti ведет себя как донор. Возможно, как и индий, титан подавляет образование антиструктурных дефектов, что и обуславливает его донорное действие. Подвижность носителей тока в монокристаллах  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$  уменьшается в несколько раз при максимальном  $x = 0.04$ , в то время как в  $\text{Sb}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$  она падает на два порядка [9,10]. Увеличение концентрации Ti понижает энергию Ферми в  $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ , но энергетический спектр остается прежним: для верхней валентной зоны (легкие дырки) поверхность Ферми остается шестиэллипсоидной.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-15-96500) и грантом NTECH.CRG 960850 НАТО.

## Список литературы

- [1] A. von Middendorf, K. Dietrich, G. Landwehr. *Solid State Commun.* **13**, 443 (1973).
- [2] М.П. Полоцкий, Т.С. Гудкин, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, И.В. Збигнев. *ФТП* **8**, 5, 1044 (1974).
- [3] H. Kohler, A. Freudenberger. *Phys. Stat. Sol. (b)* **195**, 195 (1977).
- [4] M. Storder, H.T. Langhammer, H. Sobota, V. Riedel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **104**, 513 (1981).
- [5] J.R. Drable, R. Wolf. *Proc. Roy. Soc.* **69**, 443B, 1101 (1956).
- [6] P. Lostak, R. Novotny, J. Kroutil, Z. Stary. *Phys. Stat. Sol. (a)* **104**, 841 (1987).
- [7] P. Lostak, Z. Stary, J. Horak, J. Pancir. *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 87 (1989).
- [8] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao. *Proc. XIV Int. Conf. on Thermoelectrics. St. Petersburg, Russia* (1995). P. 151.
- [9] В.А. Кульбачинский, А.Н. Чайка, З.М. Дашевский, П. Лостак, Я. Хорак. *ФТТ* **37**, 7, 1997 (1995).
- [10] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. de Visser. *Phys. Rev.* **B52**, 10 915 (1995).