

О квазилокальных состояниях Sn в Bi_2Te_3 на основе исследования гальваномагнитных эффектов в классических и квантовых магнитных полях

© Р. Лайхо, С.А. Немов^{*†}, А.В. Лашкул⁺, Э. Лахдеранта⁺, Т.Е. Свечникова^{*}, Д.С. Дворник^{**}

Лаборатория Вихури, Университет Турку,
FIN-20014 Турку, Финляндия

^{*} Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Лаппеенрантский технологический университет,
FIN-53851 Лаппеенранта, Финляндия

^{**} Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Москва, Россия

(Поступила 10 октября 2006 г. Принята к печати 24 октября 2006 г.)

В монокристаллах $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с высоким содержанием примеси Sn, выращенных методом Чохральского, исследованы гальваномагнитные свойства в классических и квантовых магнитных полях до 12 Тл при ориентации магнитного поля вдоль тригональной оси C_3 . Экспериментально и теоретически исследованы зависимости коэффициента Холла и поперечного магнитосопротивления от магнитного поля. Для шестиэллипсоидной модели энергетического спектра Дрэббла–Вольфа предложен и апробирован для кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ метод оценки холл-фактора и холловской подвижности носителей заряда на основе магнитополевой зависимости коэффициента Холла. Наблюдались осцилляции Шубникова–де-Гааза и холловской компоненты тензора сопротивления ρ_{xy} при температурах $T = 4.2$ и 11 К. Получены новые свидетельства в пользу существования частично заполненной электронами узкой полосы примесных состояний Sn на фоне зонного спектра легких дырок. Сделаны оценки параметров примесных состояний: их энергия $E_{\text{Sn}} \approx 15$ мэВ, уширение $\Gamma \ll kT$, радиус локализации примесного состояния $R \approx 30 \text{ \AA}$.

PACS: 72.20My, 72.60.+g, 72.80Jc

1. Введение

Температурные и концентрационные зависимости основных кинетических коэффициентов (удельной электропроводности σ , постоянных Холла R , Зеебека S и Нернста–Эттингсгаузена Q) кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с примесью Sn имеют особенности, которые могут быть интерпретированы как проявления примесных состояний Sn в валентной зоне [1–4].

В работе [5] обнаружено квантование эффекта Холла, свидетельствующее о существовании дополнительного резервуара для носителей заряда в кристаллах теллурида висмута с оловом. Однако этот эффект наблюдался лишь на кристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ с малым содержанием Sn ($x \leq 0.001$), сопоставимым с концентрацией собственных дефектов кристаллической решетки.

В свою очередь данные фотоэлектронной спектроскопии [2] свидетельствуют об увеличении электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$.

Таким образом, имеется значительное количество экспериментальных данных, которые можно связать с существованием примесных состояний Sn в валентной зоне Bi_2Te_3 . Однако ярких эффектов, подобных наблюдавшимся в соединениях A^4B^6 с квазилокальными уровнями In и Tl [6,7], в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ до сих пор обнаружено не было. Поэтому представляет

интерес экспериментальная проверка предположения о возможном существовании квазилокальных примесных состояний, образующихся при легировании теллурида висмута оловом.

2. Кристаллы

В настоящей работе приведены результаты исследования гальваномагнитных свойств сильно легированных оловом кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Образцы представляли собой ориентированные монокристаллы, выращенные методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [8]. Содержание олова определялось методом плазменной атомно-адсорбционной спектроскопии [8]. Олово вводилось в соответствии с химической формулой $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ в предположении, что атомы Sn замещают висмут в его подрешетке. Для уверенного выделения эффектов, связанных с вводимой примесью, на фоне собственных точечных дефектов кристалла олово вводилось в количествах $x = 0.005$ и 0.007 , значительно превосходящих возможные концентрации собственных дефектов Bi_2Te_3 [9].

Измерения проводились в магнитных полях B до 12 Тл при температурах $T = 4.2$ и 11 К. О высоком качестве кристаллов свидетельствует четкая картина квантовых осцилляций большой амплитуды поперечного магнитосопротивления ρ_{xx} и холловской компоненты ρ_{xy} с одним периодом при обеих температурах.

[†] E-mail: nemov_s@mail.ru

3. Результаты исследований и их обсуждение

Основные экспериментальные данные приведены на рис. 1–3. Магнитное поле \mathbf{B} было ориентировано вдоль тригональной оси C_3 , ток \mathbf{j} пропусклся в плоскости скола, $\mathbf{j} \perp C_3$.

Обращают на себя внимание следующие особенности полученных данных. В отличие от нелегированных кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [5,9] в исследованных образцах магнитополевые зависимости поперечного удельного сопротивления $\rho_t(B)$ и коэффициента Холла $R_{123}(B)$ насыщаются при 4.2 К и имеют четкую тенденцию к насыщению при 11 К.

В отличие от нелегированных кристаллов Bi_2Te_3 монокристаллы теллурида висмута с примесью олова характеризуются наличием квантовых осцилляций большой амплитуды эффекта Шубникова–де-Гааза и, что необычно, коэффициента Холла.

Наблюдается один период осцилляций, причем осцилляции ρ_{xx} и ρ_{xy} находятся в противофазе. Рассмотрим эти особенности более подробно.

3.1. Область классических магнитных полей

Следует отметить, что в большинстве структурно весьма совершенных полупроводниковых кристаллов, в том числе в нелегированных монокристаллах Bi_2Te_3 [5,9], экспериментально не наблюдается насыщение магнитосопротивления в классически сильных магнитных полях. Обычно рост сопротивления продолжается и в области квантовых полей. Согласно [10], это связано с различного рода флуктуациями концентрации свободных носителей заряда.

Как видно из рис. 1, 2, в легированных оловом монокристаллах Bi_2Te_3 с содержанием примеси Sn 0.5 и 0.7 ат% поведение поперечного магнитосопротивления ρ_{xx} и коэффициента Холла R_{123} в магнитном поле отвечает классической теории кинетических явлений в идеальных полупроводниках [11]. Наблюдаются квадратичный с полем рост ρ_{xx} и R_{123} в слабых магнитных полях и насыщение их в сильных магнитных полях при 4.2 К, а при 11 К стремление к насыщению.

На наш взгляд, такое поведение кинетических коэффициентов в магнитном поле свидетельствует о более высокой пространственной электрической однородности кристаллов Bi_2Te_3 , легированных Sn, по сравнению с нелегированными монокристаллами теллурида висмута. Полученные данные согласуются с результатами микротермозондовых исследований аналогичных кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ [4] и являются серьезным аргументом в пользу существования полосы квазилокальных примесных состояний олова в валентной зоне теллурида висмута. Наличие частично заполненных состояний Sn приводит к пиннингу уровня Ферми E_F , стабилизации концентраций дырок в валентной зоне. При этом роль

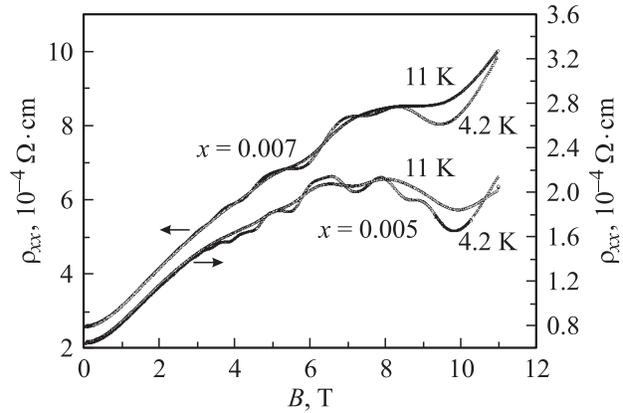


Рис. 1. Зависимости поперечного сопротивления ρ_{xx} от магнитного поля $\mathbf{B} \parallel C_3$ для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ с $x = 0.005$ и 0.007 при 4.2 и 11 К.

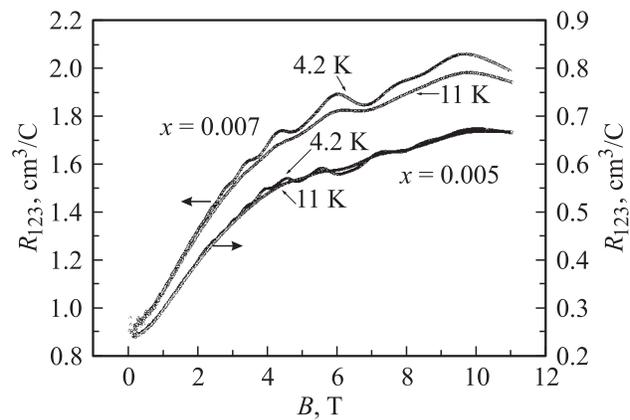


Рис. 2. Зависимости коэффициента Холла R_{123} от магнитного поля $\mathbf{B} \parallel C_3$ для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ с $x = 0.005$ и 0.007 при 4.2 и 11 К.

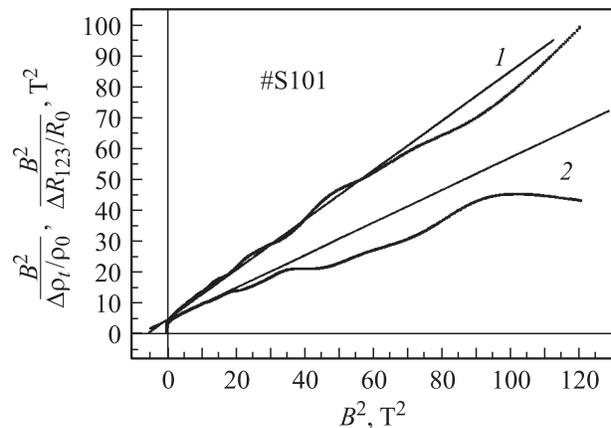


Рис. 3. Зависимости $\frac{B^2}{\Delta R_{123}/R_0}$ от B^2 (1) и $\frac{B^2}{\Delta \rho_t/\rho_0}$ от B^2 (2) для монокристалла $(\text{Bi}_{0.993}\text{Sn}_{0.007})_2\text{Te}_3$ при $T = 4.2$ К.

флуктуаций концентраций электрически активных собственных дефектов и примесей заметно снижается и увеличивается пространственная однородность электрических свойств кристаллов.

Для проведения количественного анализа в нашей работе получены формулы, описывающие зависимости коэффициента Холла $R_{123}(\mathbf{B})$, и поперечного удельного сопротивления, $\rho_t(\mathbf{B})$, от магнитного поля в шести-эллипсоидной модели Дрэббла–Вольфа [12]. Следует отметить, что при ориентации $\mathbf{B} \parallel C_3$ формулы имеют наиболее простой вид, в частности зависимости коэффициента Холла $R_{123}(B)$ и поперечного магнитосопротивления $\rho_t(B)$ в случае сильного вырождения газа носителей заряда в относительных единицах имеют одинаковый вид:

$$\frac{R_{123}(B)}{R_0} = \frac{\rho_t(B)}{\rho_0} = \frac{1 + (R_0\sigma_0 B)^2 / f_{\parallel}}{1 + (R_0\sigma_0 B)^2}, \quad (1)$$

где $R_0 = R_{123}$ при $B \rightarrow 0$, $\rho_0 = \rho_t$ при $B = 0$, $\sigma_0 = \sigma_t$ при $B = 0$, f_{\parallel} — холл-фактор, обусловленный анизотропией эффективных масс и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей [9,13].

Эти зависимости в координатах

$$\frac{B^2}{\Delta R/R_0} = B^2 \quad \text{и} \quad \frac{B^2}{\Delta \rho_t/\rho_0} = B^2,$$

где $\Delta R = \Delta R_{123} = R_{123}(B) - R_{123}(0)$, $\Delta \rho_t = \rho_t(B) - \rho_t(0)$, спрямляются:

$$\begin{aligned} \frac{B^2}{\Delta R/R_0} &= \frac{B^2}{\Delta \rho_t/\rho_0} \\ &= \frac{1}{(1/f_{\parallel} - 1)(R_0\sigma_0)^2} + \frac{1}{(1/f_{\parallel} - 1)} B^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Формула (2) позволяет определить из тангенса угла наклона прямой α холл-фактор,

$$f_{\parallel} = \frac{1}{(1/\text{tg } \alpha + 1)},$$

а затем из отрезка

$$a = \frac{1}{(1/f_{\parallel} - 1)(R_0\sigma_0)^2} = \frac{\text{tg } \alpha}{(R_0^2\sigma_0)^2},$$

отсекаемого на оси ординат, с использованием найденного тангенса найти холловскую подвижность дырок ($R_0\sigma_0$) в плоскости скола.

Таким образом, из экспериментальных данных по магнитопольным зависимостям кинетических коэффициентов можно независимым образом оценить холл-фактор и холловскую подвижность носителей заряда в плоскости скола монокристаллов. Это особенно важно для поликристаллических образцов. Формула (2) дает возможность оценить подвижность носителей заряда в зернах (кристаллитах) поликристаллов. Следует отметить, что формула (1) справедлива также и для кубических кристаллов с многоэллипсоидной моделью зонной структуры в случае сильного вырождения при ориен-

тации магнитного поля вдоль оси симметрии (C_3 , C_4) поверхности Ферми.

Экспериментальные зависимости $R(\mathbf{B})$ и $\rho_t(\mathbf{B})$ для монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ действительно спрямляются, как видно из рис. 3. Отрезки и тангенсы углов наклона прямых близки (соответственно $a_R = 4.5 T^2$, $a_{\rho} = 4.5 T^2$, $\text{tg } \alpha_R = 0.80$, $\text{tg } \alpha_{\rho} = 0.53$), найденные из них холл-факторы (0.44 и 0.35) также близки к литературным данным [9,11–13], а величина холловской подвижности близка к измеренной ($3460 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Эти результаты свидетельствуют об отсутствии заметного влияния примеси олова на зонные параметры легких дырок в теллуриде висмута.

Таким образом, наблюдается не только качественное, но и количественное согласие экспериментальных данных с моделью Дрэббла–Вольфа и представлениями о квазилокальных примесных состояниях Sn в Bi_2Te_3 .

3.2. Область квантующих магнитных полей

Анализ данных, приведенных на рис. 1, 2, показывает, что осцилляции поперечного магнитосопротивления ρ_{xx} и коэффициента Холла R_{123} имеют только один период. Это означает, что в обоих исследованных кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ в квантовые осцилляции в магнитном поле до 12 Тл вносят вклад носители одного типа — легкие дырки. В самом деле, при ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 шесть эллипсоидов поверхности Ферми (модель Дрэббла–Вольфа) расположены симметрично и имеют одинаковое экстремальное сечение плоскостью, перпендикулярной магнитному полю. Поэтому в рамках модели Дрэббла–Вольфа осцилляции должны иметь один период.

Важно отметить, что наблюдаемые осцилляции поперечного магнитосопротивления и коэффициента Холла находятся в противофазе. Этот факт свидетельствует о наличии для носителей заряда резервуара с большой плотностью состояний. В качестве такого резервуара в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ может выступать либо дополнительный экстремум валентной зоны с большой плотностью состояний (так называемая зона тяжелых дырок; согласно [14], эффективная масса плотности тяжелых дырок $m_{d2} = 2.5m_0$), либо полоса состояний собственных дефектов или примесных состояний Sn. Поскольку мы не видим вклада тяжелых дырок в квантовые осцилляции, а концентрация введенного Sn заметно превосходит концентрацию собственных дефектов, сдвиг фазы осцилляций ρ_{xx} относительно R_{123} свидетельствует в пользу существования полосы примесных состояний Sn на фоне спектра легких дырок.

3.3. Примесные состояния Sn

Как отмечалось выше, экспериментальные данные по гальваномагнитным свойствам кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$, сильно легированных оловом, в классических и квантующих магнитных полях свидетельствуют о существовании

частично заполненной электронами полосы примесных состояний Sn на фоне валентной зоны, которая стабилизирует положение уровня Ферми в системе.

В условиях пиннинга уровня Ферми можно оценить энергию E_{Sn} примесных состояний: $E_{\text{Sn}} \approx E_F$. Используя зонные параметры $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [9], получаем $E_{\text{Sn}} \approx 15$ мэВ.

Ранее в халькогенидах свинца, легированных примесями III группы, исследовали квазилокальные примесные состояния двух типов [6,7]: слабо взаимодействующие с блоховскими зонными состояниями электронов в кристаллах (например, примесные состояния In в PbTe и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ при $x < 0.28$ [6]) и сильно взаимодействующие (например, Tl в PbTe и In в SnTe [7]). Поскольку в исследованных кристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ подвижности дырок достаточно высокие и мало различаются, несмотря на существенные различия в концентрациях введенной примеси ($3900 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $x = 0.005$ и $3460 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $x = 0.007$, $T = 4.2 \text{ К}$), можно сделать вывод о том, что рассеяние дырок на примеси олова не является доминирующим, и об отсутствии заметного резонансного рассеяния носителей заряда в примесные состояния. Поэтому примесные состояния $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ следует отнести к квазилокальным уровням первого типа. В рамках теории резонансного рассеяния, развитой в работах [6,7], отсутствие резонансного рассеяния дырок в $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ означает, что уширение Γ примесного состояния Sn мало по сравнению с тепловым размытием функции распределения Ферми kT , т.е. $\Gamma \ll kT$ при 4.2 К .

В заключение отметим, что с ростом содержания олова N_{Sn} в кристаллах теллурида висмута концентрация дырок в исследованных образцах уменьшалась, что может быть связано с включением межпримесного взаимодействия. Исходя из этого можно оценить радиус локализации примесного состояния: $R_{\text{Sn}} \approx N_{\text{Sn}}^{1/3} \approx 30 \text{ \AA}$. Полученное значение радиуса примесных состояний Sn свидетельствует об их сильной локализации в пределах одной–двух элементарных ячеек.

4. Заключение

Для многоэллипсоидной модели получены формулы, описывающие коэффициент Холла и поперечное магнитосопротивление в произвольном по величине классическом магнитном поле при ориентации его вдоль оси симметрии поверхности Ферми. На их основе предложен метод определения холл-фактора f_{\parallel} , связанного с анизотропией изоэнергетической поверхности и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей, а также холловской подвижности $R_0\sigma_0$ в плоскости, перпендикулярной оси симметрии. Возможность оценки подвижности в зерне поликристаллов из магнитопольевой зависимости коэффициента Холла представляется важной, поскольку дает возможность определять этот параметр независимо от измерений электропроводности, на величину которой влияют границы зерен. Метод

апробирован в применении к кристаллам $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и дал хорошие результаты.

В области квантующих магнитных полей в монокристаллах $p\text{-}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Te}_3$ с содержанием олова $x = 0.005$ и 0.007 , выращенных методом Чохральского, наблюдались осцилляции Шубникова–де-Гааза и эффекта Холла при температурах 4.2 и 11 К . Осцилляции $\rho_{xx}(B)$ и $\rho_{xy}(B)$ имеют противоположные фазы. Анализ полученных экспериментальных данных в классических и квантующих магнитных полях свидетельствует в пользу существования частично заполненной электронами узкой полосы квазилокальных состояний Sn, обеспечивающей пиннинг уровня Ферми и возможность наблюдения квантовых осцилляций эффекта Холла большой амплитуды. Полоса примесных состояний Sn расположена на фоне разрешенного спектра дырок примерно на 15 мэВ ниже вершины валентной зоны. Наши оценки показывают, что примесные состояния Sn сильно локализованы в пределах $1\text{--}2$ элементарных ячеек. Данные по подвижности свидетельствуют об отсутствии резонансного рассеяния дырок в полосу Sn в диапазоне гелиевых температур и чрезвычайной узости примесной полосы, $\Gamma \ll kT$.

Список литературы

- [1] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40** (8), 1428 (1998).
- [2] И.В. Гасенкова, М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **41** (11), 1969 (1999).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, В.А. Кутасов. ФТТ, **45** (7), 1193 (2003).
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнхаус, Э. Мюллер. ФТП, **34** (12), 1417 (2000).
- [5] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, С.Я. Скипидаров, Я. Горак, П. Лоштяк, С.А. Азоу. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия, **30** (3), (1989).
- [6] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН, **145** (1), 51 (1985).
- [7] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168** (8), 816 (1998).
- [8] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.М. Максимова. Неорг. матер., **30**, 161 (1994).
- [9] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 (М., 1972).
- [10] С. Herring. J. Appl. Phys., **31** (11), 1939 (1960).
- [11] Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках (Л., Наука, 1970).
- [12] J.R. Drabble, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc., **69**, 1101 (1956).
- [13] L.R. Testardi, P.J. Stiles, E. Burstein. Sol. St. Commun., **1**, 28 (1963).
- [14] В.В. Сологуб, Р.В. Парфеньев, А.Д. Голецкая. Письма ЖЭТФ, **21** (12), 711 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of quasilocal impurity states in Sn doped Bi_2Te_3 crystals under classical and quantizing magnetic fields

R. Laiho, S.A. Némov*, A.V. Lashkul⁺, E. Lähderanta⁺, T.E. Svechnikova*, D.S. Dvornik*⁺

Wihuri Physical Laboratory, Turku University,
FIN-20014 Turku, Finland

* St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁺ Lappeenranta University of Technology,
FIN-53851 Lappeenranta, Finland

• Institute of Metallurgy,
Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia

Abstract Magnetic field dependencies of the Hall coefficient and magnetoresistivity are investigated in both classical and quantizing fields in heavily Sn doped $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ crystals grown by Czochralsky method. The magnetic field was parallel to the trigonal axis C_3 . Shubnikov–de Haas effect and quantum oscillations of the Hall coefficient were measured at temperatures 4.2 K and 11 K. On basis of the magnetic field dependence of the Hall coefficient a method of estimation of the Hall factor and Hall mobility using the Drabble–Wolf six ellipsoid model is proposed. Shubnikov–de Haas effect and quantum oscillations of the Hall coefficient were observed at 4.2 K and 11 K. The new evidence for the existence of the partly filled by electrons narrow band of Sn impurity states overlapped with the valence states of the light holes was shown. Parameters of the impurity states, their energy $E_{\text{Sn}} \approx 15$ meV, the band broadening $\Gamma \ll kT$ and radius of localization of the impurity state $R \approx 30$ Å have been obtained.