# Особенности механизма переноса заряда в слоистых монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных хлором и тербием

© Н.А. Абдуллаев¶, Н.М. Абдуллаев, Х.В. Алигулиева, Т.Г. Керимова, Г.С. Мехдиев, С.А. Немов\*

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан \* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 2010 г. Принята к печати 17 мая 2010 г.)

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления (T = 5-300 K) в плоскости слоев и в направлении, перпендикулярном слоям, а также эффект Холла и магнитосопротивление (H < 80 кЭ, T = 0.5-4.2 K) в монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных хлором и тербием. Показано, что легирование Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> атомами тербия оказывает акцепторное действие и приводит к увеличению концентрации дырок. Легирование атомами хлора меняет не только тип проводимости Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> на *n*-тип, но и характер проводимости. В температурной зависимости удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям, возникает участок с активационной проводимостью, обусловленной прыжковой проводимостью по локализованным состояниям. Предложен механизм переноса заряда в монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных хлором.

### 1. Введение

В последние годы интерес к исследованиям легированных полупроводниковых соединений группы  $A_2^V B_3^{VI}$ существенно возрос [1-7]. Этот интерес, с одной стороны, обусловлен проверкой теоретических моделей, описывающих энергетические спектры и механизмы рассеяния носителей заряда в таких соединениях [1-3], а с другой — перспективой практического использования их в качестве одного из компонент высокоэффективных термоэлектрических преобразователей: возможностью расширения диапазона рабочих температур этих соединений [4] и повышения их термоэлектрической эффективности [5-7]. Особый интерес вызывает неизовалентное замещение атомами примесей в анионной и катионной подрешетках теллурида висмута в связи с обнаружением примесных уровней, стабилизации уровня Ферми, исследованиями роли резонансного рассеяния и др.

Хорошо известно [8], что нелегированные монокристаллы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при синтезе из расплава стехиометрического состава уже изначально характеризуются наличием значительного количества собственных точечных дефектов структуры, обусловленных переходом атомов Ві в положения атомов Те и наоборот (так называемые антиструктурные дефекты), ведущих себя как акцепторы. А потому монокристаллы Ві2Те3 имеют всегда р-тип проводимости со значительной концентрацией дырок  $p \approx 10^{18} - 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Такая большая концентрация примесей формирует в запрещенной зоне значительное количество локальных состояний, образующих широкую примесную зону, перекрывающуюся с собственной зоной чистого кристалла. Поэтому при исследованиях электропроводности монокристаллов Bi2Te3 наблюдается типичный "металлический" ход температурной зависимости сопротивления: с уменьшением температуры величина удельного сопротивления падает во всем температурном интервале, а при низких температурах выходит на плато. Такой ход температурной зависимости удельного сопротивления в нелегированных монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> характерен как для переноса заряда в плоскости слоев  $\rho_{\rm par}$ , так и в направлении, перпендикулярном слоям  $\rho_{\rm per}$ . Поэтому анизотропия проводимости с изменением температуры практически не меняется и находится обычно в пределах  $\rho_{\rm per}/\rho_{\rm par} \approx 4-6$ .

При легировании ситуация с анизотропией электропроводности может значительно измениться вследствие неравномерного распределения примеси по объему кристалла [6]. В слоистых кристаллах наличие слабой связи между слоями способствует неравномерному распределению примеси: значительная часть атомов примеси располагается в межслоевых промежутках. Это приводит не только к значительному изменению анизотропии электропроводности, но и может обусловить изменение механизма переноса заряда в таких соединениях.

В настоящей работе представлены результаты исследований электропроводности, эффекта Холла и магнитосопротивления в слоистых монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных тербием (0.0025 вес%) и хлором (в виде соли  $CdCl_2 - 0.03 \text{ вес}\%$ ), в широком диапазоне температур 0.5-300 К и магнитных полей, вплоть до 8 Тл. Монокристаллы Ві2 Тез, легированные тербием и хлором, как и собственно монокристаллы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, обладают ромбоэдрической структурой и относятся к кристаллам с пространственной группой  $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$  [8]. Они принадлежат большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, слои в которых перпендикулярны оси симметрии 3-го порядка. Этим объясняется легкость расщепления монокристаллов Bi2Te3 вдоль плоскостей (0001), что очень удобно при подготовке образцов для измерений.

# 2. Эксперимент

Монокристаллы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> выращивались методом Бриджмена и вертикальной направленной кристаллизацией

<sup>¶</sup> E-mail: anadir@azintex.com.

из компонент со стехиометрическим соотношением и примесями в виде особочистого редкоземельного элемента Тb и соли CdCl<sub>2</sub>. Зоннонаправленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/ч. Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. О высоком качестве кристаллов косвенно свидетельствовала достаточно высокая подвижность носителей заряда в плоскости слоев при гелиевых температурах ( $\mu > 1000 \text{ см}^2/\text{B}\cdot\text{c}$ ).

Исследования проводились в интервале температур 0.5-300 К и магнитных полях вплоть до 8 Тл. Измерения проводились по селективной методике на переменном токе частотой 20.5 Гц, величина тока не превышала 1 мА. Образцы для исследований получались из монокристаллических слитков простым скалыванием вдоль поверхности, содержащей плоскость слоя. Образцы приготавливались в форме прямоугольных пластин размерами примерно  $6 \times 8$  мм, толщинами в пределах 0.2-0.8 мм. При исследованиях эффекта Холла и магнитосопротивления образец помещался в центр сверхпроводящего соленоида и ток направлялся в плоскости слоев.

Абсолютные значения удельного сопротивления в плоскости слоев ( $\rho_{par}$ ) и перпендикулярно слоям ( $\rho_{per}$ ) определялись усовершенствованным четырехзондовым комбинационным методом Шнабеля [9], разработанным специально для изучения анизотропии проводимости слоистых кристаллов. Четыре контакта при таких измерениях наносились попарно на противоположные стороны пластинки в прямоугольной геометрии. Характерные размеры — диаметры контактов, расстояния между контактами, толщины образцов и другие определялись с помощью оптического микроскопа.

# Результаты исследований и их обсуждение

#### 3.1. Электропроводность

Прежде всего отметим, что, согласно данным исследований эффекта Холла в сильных магнитных полях, концентрация дырок в нелегированных образцах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> была примерно  $p \approx 2 \cdot 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$ . Легирование атомами тербия оказывает акцепторное действие в Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> концентрация дырок возрастает до  $p \approx 5 \cdot 10^{19} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Легирование же атомами галогена — хлора — оказывает донорное действие: концентрация дырок в исследованных образцах уменьшалась до  $p \approx 3 \cdot 10^{18} \, \mathrm{cm}^{-3}$ . Повидимому, легированные указанными элементами монокристаллы Ві2Тез образуют твердые растворы замещения, в которых атомы хлора замещают в кристаллической решетке атомы теллура, а атомы тербия атомы висмута. При этом, поскольку у атома хлора число электронов на внешней оболочке на единицу больше, чем у теллура, атом хлора может отдавать один электрон в зону проводимости, у атомов же тербия



**Рис. 1.** Температурные зависимости анизотропии удельных сопротивлений  $\rho_{per}/\rho_{par}$  в области температур 5 < T < 300 K: *I* — нелегированный Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *2* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb), *3* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl), *4* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl, Tb).

число электронов на внешней оболочке меньше, чем у висмута, что приводит к возникновению дополнительных акцепторных уровней.

На рис. 1 приведены температурные зависимости анизотропии удельного сопротивления  $\rho_{\rm per}/\rho_{\rm par}$  нелегированного Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (кривая 1) и легированного тербием (кривая 2), хлором (кривая 3), а также тербия с хлором (кривая 4). Из анализа данных, представленных на рис. 1, следует.

1. Легирование атомами тербия практически не меняет величину анизотропии электропроводности (кривая 2)  $\rho_{\rm per}/\rho_{\rm par} \approx 5-7$  в сравнении с нелегированным  ${\rm Bi}_2{\rm Te}_3 - \rho_{\rm per}/\rho_{\rm par} \approx 4-6.$ 

2. В легированных атомами тербия монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, как и в нелегированном Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, анизотропия электропроводности почти не меняется с температурой.

3. В монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных атомами хлора (кривая 3), анизотропия электропроводности при T = 300 K значительно больше, чем в нелегированных Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $\rho_{\text{per}}/\rho_{\text{par}} \approx 14$ ), и существенно возрастает с понижением температуры (при  $T = 5 \text{ K} \rho_{\text{per}}/\rho_{\text{par}} \approx 400$ ).

4. В монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных атомами тербия и хлора (кривая 4), анизотропия электропроводности при T = 300 К наибольшая ( $\rho_{per}/\rho_{par} \approx 20$ ), в интервале температур T = 200-150 К анизотропия электропроводности резко возрастает, достигая значений  $\rho_{per}/\rho_{par} \approx 70$ , и затем слабо возрастает с понижением температуры до T = 5 К.

Чтобы понять столь значительную разницу в температурном поведении анизотропии удельных сопротивлений, на рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости величин абсолютных удельных сопротивлений в характерных кристаллографических направлениях: в плоскости слоев  $\rho_{\text{par}}$  (рис. 2) и перпендикулярно слоям  $\rho_{\text{per}}$  (рис. 3) нелегированного Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (кривые 1) и легированного тербием (кривые 2), хлором (кривые 3),



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления в плоскости слоев  $\rho_{par}$  в области температур 5 < *T* < 300 K: *I* — нелегированный Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, *2* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb), *3* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl), *4* — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl, Tb).



**Рис. 3.** Температурные зависимости удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям  $\rho_{\text{per}}$ , в области температур 5 < T < 300 K: I — нелегированный Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 2 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb), 3 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl), 4 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl, Tb).

а также тербием с хлором (кривые 4). Из рис. 2 видно, что "металлический" ход температурной зависимости сопротивления в плоскости слоев  $\rho_{par}(T)$  практически сохраняется для всех легированных образцов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Лишь возрастают величины абсолютных значений удельных сопротивлений и ослабляются их температурные зависимости, что свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда.

Иначе обстоит дело с проводимостью в направлении, перпендикулярном слоям (рис. 3). В монокристаллах  $Bi_2Te_3$ , легированных хлором (кривые 3) и хлором с тербием (кривые 4), проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, приобретает в определенных температурных интервалах активационный характер. В монокристаллах  $Bi_2Te_3$ , легированных хлором (кривые 3) с понижением температуры от 300 К до 200 К, сопротивление уменьшается с понижением температуры, далее в интервале температур T = 18-200 K, с понижением температуры наблюдается активационный участок величина сопротивления возрастает более чем в 5 раз, и ниже 18К вновь происходит уменьшение сопротивления с понижением температуры. В монокристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных хлором с тербием (кривые 4), проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, имеет похожий вид: с понижением температуры до 200 К сопротивление почти не меняется по величине, далее в интервале температур *T* = 130-200 К наблюдается активационный характер проводимости (сопротивление возрастает по величине в 2 раза), а ниже  $T = 130 \,\mathrm{K}$ проводимость приобретает "металлический" ход. Теперь становится понятной причина возрастания анизотропии проводимости с понижением температуры — для разных кристаллографических направлений наблюдаются различные механизмы переноса заряда.

Для слоистых кристаллов одновременное доминирование двух различных механизмов переноса заряда в разных кристаллографических направлениях не является удивительным. Например, в наиболее типичном слоистом кристалле — в полуметалле графита [10], в то время как проводимость в плоскости слоев имеет типичный "металлический" ход, в направлении, перпендикулярном слоям, проводимость имеет активационный характер. В слоистом полупроводнике InSe [11], в то время как проводимость в плоскости слоев осуществляется путем переноса заряда по протяженным состояниям в зоне проводимости, перенос заряда перпендикулярно слоям определяется прыжками носителей заряда по локализованным состояниям в узкой полоске энергий вблизи уровня Ферми (так называемая прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка). Поэтому в этих слоистых кристаллах анизотропия проводимости также существенно растет с понижением температуры.

Таким образом, в направлении, перпендикулярном слоям, в температурном поведении проводимости наблюдается своеобразный переход металл-диэлектрик с "металлическим" характером проводимости при низких температурах и "диэлектрическим", или активационным, — при более высоких температурах. Переход металл-диэлектрик экспериментально наблюдается во многих материалах [12], но необычным является то, что в исследованных нами образцах переход металлдиэлектрик совершается с "металлическим" характером проводимости при низких температурах и "диэлектрическим", или активационным, — при более высоких температурах. В литературе [12,13] известны случаи подобного "необычного" температурного поведения электропроводности. Поляроны малого радиуса ведут себя при низких температурах подобно свободной частице с возросшей массой, а при высоких температурах  $(kT > \hbar\omega/2)$ , где  $\omega$  — частота фонона) двигаются термически активированными прыжками [12]. Поскольку рассматриваемые нами объекты являются неполярными веществами, эту версию можно отклонить. В сильно легированных полупроводниках при проводимости по примесной зоне при низких температурах локализационные эффекты, обусловленные электрон-электронным взаимодействием, также могут приводить к подобной температурной зависимости удельного сопротивления [13]. Однако, как видно из рис. 3, в нашем случае наблюдаемый эффект приходится на относительно высокие температуры:  $T \approx 150$  K.

Чтобы объяснить одновременное существование двух механизмов переноса заряда в направлении, перпендикулярном слоям с "металлическим" характером проводимости при низких температурах, так же, как в графите [10], можно предположить, что проводимость в легированных хлором образцах  $Bi_2Te_3$  перпендикулярно слоям осуществляется параллельно по двум каналам — "металлическому"  $\sigma_M$  и "активационному"  $\sigma_H$ . В рамках этой модели предполагается, что перенос заряда происходит по конкурирующим между собой узким проводящим нитевидным путям и широким областям разупорядочения посредством стимулированных фононами прыжков носителей заряда по локализованным состояниям. В этом случае суммарная проводимость  $\sigma$ равна

$$\sigma = \sigma_M + \sigma_H, \tag{1}$$

где "металлическая" проводимость

$$\sigma_M = \rho_M^{-1} = (\rho_0 + AT)^{-1}.$$
 (2)

Величины  $\rho_0$  и *А* можно определить из рис. 3 экстраполяцией в более низкотемпературную область. Теперь, вычитая из результирующей  $\sigma$  величину  $\sigma_M$ , определим "активационную" часть проводимости  $\sigma_H$ , а затем и  $\rho_H = \sigma_H^{-1}$ . Вычисленные таким образом температурные зависимости активационной части удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям,  $\rho_H(T)$  представлены на рис. 4 для образцов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, легированных хлором (рис. 4, *a*), и хлором с тербием (рис. 4, *b*). Хорошо просматривается экспоненциальное возрастание величины сопротивления с уменьшением температуры. Подгонка методом наименьших квадратов температурной зависимости удельного сопротивления  $\rho_H(T)$  под зависимости вида

$$\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0/T)^x \tag{3}$$

выявила, что наилучшее спрямление в наибольшем температурном интервале наступает при x = 1/2.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что проводимость в направлении, перпендикулярном слоям, в слоях  $Bi_2Te_3$ , легированных хлором при температурах T = 25-150 K, а в слоях  $Bi_2Te_3$ , легированных хлором и тербием при температурах T = 130-200 K, удовлетворительно описывается выражением

$$\rho_H(T) = \rho_{H0} \exp(T_0/T)^{1/2}, \qquad (4)$$

справедливым при одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [14]. В работе [15] показано, что в слоистых кристаллах, в частности



**Рис. 4.** Температурные зависимости активационной части удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям  $\rho_H(T)$ , для образцов: a — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle$ Cl $\rangle$ , b — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle$ Cl, Tb $\rangle$ .

в InSe, проблема разупорядочения, обусловленная наличием характерных для слоистых кристаллов плоских протяженных дефектов, дефектов стыковки слоев или другими причинами, сходна с задачей одномерноразупорядоченных цепочек, и предложено зарядовый транспорт поперек слоев рассматривать посредством одномерной модели фононно-стимулированных прыжков. При этом предполагается, что каждый слой представляет собой плотно упакованную большую молекулу, составленную из сильно связанных атомов, а в целом слоистый кристалл возможно рассматривать как цепочку из больших слабо связанных молекул с разупорядочениями. В нашем случае разупорядочение обусловлено неоднородным легированием, при котором основана масса легирующей примеси внедряется в межслоевые промежутки. Это предположение представляется более вероятным, если учесть, что атомы хлора обладают малым атомным радиусом и могут легко внедряться в промежутки между слоями.

#### 3.2. Магнитосопротивление

Полевая зависимость магнитосопротивления  $\rho_{xx}$  в исследованных нами образцах характерна для идеальных полупроводников [16]: в слабых магнитных полях наблюдается квадратичный рост  $\rho_{xx}$ , а при полях выше 7 Тл  $\rho_{xx}$  стремится к насыщению. В [3] в рамках общепринятой шестиэллипсоидной модели зонной структуры Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Дреббла–Вольфа [17] получены формулы, описывающие зависимость поперечного удельного сопротивления  $\rho_{xx}$  от магнитного поля *B*. Учитывая, что магнитное поле направлено перпендикулярно слоям, т.е. вдоль оси  $C_3$ , и при сильном вырождении газа носителей заряда согласно [3]:

$$\frac{\rho_{xx}(B)}{\rho_0} = \frac{1 + (R_0 \sigma_0 B)^2 / f_{\rm II}}{1 + (R_0 \sigma_0 B)^2}.$$
 (5)

Здесь  $\rho_0$  и  $\sigma_0$  — значения удельного сопротивления и проводимости при B = 0, а  $R_0 = \rho_{123}$  при  $B \to 0$ ;  $f_{\rm II}$  — холл-фактор, обусловленный анизотропией эффективных масс и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей. Зависимость (5) спрямляется в координатах  $\frac{B^2}{(\Delta \rho / \rho_0)} - (B^2)$ :

$$\frac{B^2}{(\Delta \rho / \rho_0)} = \frac{1}{(1/f_{\rm II} - 1)(R_0 \sigma_0)^2} + \frac{1}{(1/f_{\rm III} - 1)} B^2.$$
 (6)

На рис. 5 приведены экспериментально определенные магнитополевые зависимости поперечного сопротивления монокристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (кривая *I*), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb) (кривая *2*), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl) (кривая *3*), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl, Tb) (кривая *4*), построенные в координатах  $\frac{B^2}{(\Delta\rho_0/\rho_0)} - (B^2)$ . Из (6) по тангенсу угла наклона прямой можно определить сначала  $f_{II}$ , а затем из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и холловскую подвижность  $\mu_H = R_0 \sigma_0$ . Определенные из рис. 5 тангенсы угла



**Рис. 5.** Полевые  $(H \approx 0-80 \, \text{к})$  зависимости магнитосопротивления, построенные в координатах  $\left(\frac{B^2}{\Delta \rho / \rho_0}; (B^2)\right)$ , при температуре  $T = 0.5 \,\text{K}$  исследованных образцов: I — нелегированный Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 2 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle \text{Tb} \rangle$ , 3 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle \text{Cl} \rangle$ , 4 — Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle \text{Cl} \rangle$ .

наклона прямых и отрезки, отсекаемые на оси ординат, примерно равны:  $Bi_2Te_3$  (0.58 и 8 Tл<sup>2</sup>),  $Bi_2Te_3$  (Tb) (0.48 и 25  $T\pi^2$ ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl) (0.87 и 14  $T\pi^2$ ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Cl, Tb) (0.45 и 6.1 Tл<sup>2</sup>). Соответственно значения холл-фактора  $f_{II}$ и холловской подвижности  $\mu_H$  примерно равны: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $f_{II} = 0.37$  и  $\mu_H \approx 2700 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{c}$ ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb)  $(f_{\rm II} = 0.33$  и  $\mu_H \approx 1340 \,{\rm cm}^2/{\rm B} \cdot {\rm c}),$  Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>  $\langle Cl \rangle$  $(f_{\text{II}} = 0.47 \quad \text{M} \quad \mu_H \approx 2500 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}), \quad \text{Bi}_2\text{Te}_3 \quad \langle \text{Cl}, \text{Tb} \rangle$  $(f_{\rm II} = 0.31$  и  $\mu_H \approx 2700 \,{\rm cm}^2/{\rm B} \cdot {\rm c})$ . Как видно из приведенных результатов, величины холл-факторов находятся в пределах 0.3-0.45, что согласуется с литературными данными [3,8]. Это свидетельствует об отсутствии заметного влияния примесей на зонные параметры дырок в Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Высокая холловская подвижность дырок в плоскости слоев в исследованных нами соединениях  $(\mu_H > 1000 \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{B}\cdot\mathrm{c})$  свидетельствует, с одной стороны, о том, что рассеяние дырок на примесях не является доминирующим, а с другой — о высоком качестве исследуемых монокристаллов. Необходимо отметить, что оцененная из исследований магнитосопротивления относительно низкая величина холловской подвижности в Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb) согласуется с данными исследований удельного сопротивления в плоскости слоев (кривая 2, рис. 2). Высокая подвижность носителей заряда в плоскости слоев  $Bi_2Te_3 \langle Cl \rangle$  $(\mu_{\rm H}\approx 2500\,{\rm cm}^2/{\rm B\cdot c}),$  $Bi_2Te_3 \langle Cl, Tb \rangle \ (\mu_H \approx 2700 \text{ см}^2/B \cdot c)$  также согласуется с исследованиями удельного сопротивления (рис. 2 и 3), указывая на то, что часть атомов хлора при легировании внедряется в межслоевые промежутки. Такие дефекты, практически не влияя на электропроводность в плоскости слоев, существенно затрудняют перенос заряда в направлении, перпендикулярном слоям.

#### 4. Заключение

Таким образом, результаты проведенных нами исследований показали, что легирование монокристаллов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> атомами тербия оказывает акцепторное действие, не изменяя ни типа проводимости (р-тип), ни "металлического" характера проводимости. При этом величины удельного сопротивления легированных образцов и в плоскости слоев, и в направлении, перпендикулярном слоям, значительно повышаются, а температурные зависимости  $\rho(300 \text{ K})/\rho(5 \text{ K})$  ослабляются. Это свидетельствует о возрастании роли примесного рассеяния носителей заряда. Слабое изменение анизотропии электропроводности ( $\rho_{per}/\rho_{par}$ ) с температурой указывает на практически схожий характер механизма переноса заряда в плоскости слоев и в направлении, перпендикулярном слоям. На значительное уменьшение подвижности дырок в плоскости слоев Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tb) указывают и данные исследований магнитосопротивления.

Совершенно отличная ситуация наблюдается в монокристаллах  $Bi_2Te_3$ , легированных хлором, а также хлора с тербием. Выявлено, что легирование хлором оказывает донорное действие, а также приводит к значительному повышению анизотропии проводимости, увеличивающейся с понижением температуры. Анализ экспериментальных исследований температурных зависимостей удельных сопротивлений в плоскости слоев и в направлении, перпендикулярном слоям, показал, что в то время как в плоскости слоев перенос заряда осуществляется по примесной зоне, перенос заряда перпендикулярно слоям определяется в основном термоактивированными прыжками по локализованным состояниям. Это возможно при неоднородном легировании. По-видимому, при легировании хлором часть атомов внедряется в межслоевые промежутки вследствие наличия слабой связи, что может привести к изменению межслоевых расстояний, перестройке зонной структуры и появлению локализованных состояний.

В работе [18] показано, что изменение концентрации носителей заряда и характера проводимости с "металлического" на активационный наблюдается в соединении  $In_x Bi_{2-x} Te_3$  (x = 0.04, 0.07) при облучении электронами с энергией 5 МэВ. Предполагается, что в облученных образцах производится большое количество дефектов типа вакансий и межузельных атомов, которые отжигаются при высоких температурах. Необходимо отметить, что в облученных образцах активационный характер проводимости наблюдается как в процессах переноса заряда в плоскости слоев, так и в направлении, перпендикулярном слоям. Восстановление "металлической" проводимости при последующем отжиге указывает на дефектную природу активационного характера проводимости.

Следует отметить, что неоднородное легирование может, вероятно, происходить и при легировании  $Bi_2Te_3$  атомами других элементов. В нашей предыдущей работе [6] в монокристаллах  $Bi_2Te_3$ , легированных дополнительно индием, наблюдалась высокая анизотропия проводимости, увеличивающаяся с понижением температуры (кривая 3, рис. 3 [6]), что не явилось предметом обсуждений. В последующей работе мы надеемся подробно исследовать влияние легирования монокристаллов  $Bi_2Te_3$  атомами индия и олова различной концентрации на электрические свойства.

Авторы благодарят сотрудников Лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований, в том числе и в сильных магнитных полях.

#### Список литературы

- М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, В.А. Кутасов. ФТТ, 45 1193 (2003).
- [2] П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Фёдоров, Ю.И. Равич, Д.А. Пшенай-Северин, В.В. Компаниец, В.А. Чистяков. ФТП, **39**, 1059 (2005).
- [3] Р. Лайхо, С.А. Немов, А.В. Лашкул, Э. Лахдеранта, Т.Е. Свечникова, Д.С. Дворник. ФТП, 41, 565 (2007).
- [4] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТП, 34, 389 (2000).
- [5] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТП, 41, 1158 (2007).
- Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 1

- [6] Н.А. Абдуллаев, С.Ш. Кахраманов, Т.Г. Керимова, К.М. Мустафаева, С.А. Немов. ФТП, 43, 156 (2009).
- [7] П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, М.И. Фёдоров, В.В. Компаниец. ФТП, 38, 811 (2004).
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (М., Наука, 1972).
- [9] P. Schnabel. Zeits Angew. Phys., 22, 136 (1967).
- [10] N.A. Abdullayev, T.G. Kerimova. Phys. B: Condens. Matter, 404, 5215 (2009).
- [11] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. Письма ЖЭТФ, 47, 498 (1988).
- [12] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1974).
- [13] Y. Ootuka, A. Kawabata. Progr. Theor. Phys., 84, 249 (1985).
- [14] V.K.S. Shante, C.M. Varma, A.N. Bloch. Phys. Rev. B, 8, 4885 (1973).
- [15] A. Khater, M. Balkanski, C. Julien, M. Weber. Phys. Rev. B, 37, 8278 (1988).
- [16] Б.М. Аскеров. Кинетические эффекты в полупроводниках (М., Наука, 1970).
- [17] J.R. Drabble, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc., 69, 1101 (1956).
- [18] А.Е. Карькин, В.В. Щенников, Б.Н. Гощицкий, С.Е. Данилов, В.Л. Арбузов, В.А. Кульбачинский. ФТТ, 45, 2147 (2003).

Редактор Л.В. Беляков

# Features of the mechanism of charge transfer in layered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystals, doped by chlorine and terbium

N.A. Abdullaev, N.M. Abdullaev, H.V. Aliguliyeva, T.G. Kerimova, G.S. Mehdiyev, S.A. Nemov\*

Abdullaev Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Az-1143 Baku, Azerbaijan \* St. Petersburg State Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Temperature dependences (T = 5-300 K) of resistivity in the plane of layers and in the direction perpendicular to the layers, and Hall effect and magnetoresistance as well (H < 80 kE, T = 0.5-4.2 K) in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystals doped by chlorine and terbium are investigated. It is shown that doping of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by atoms of a terbium turns out acceptor effect and results in increase of a hole concentration. The doping by atoms of chlorine changes not only type of conductivity of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> to *n*-type, but also character of conductivity. In temperature dependences of resistivity in the direction perpendicular to the layers there is a range with the activation conductivity caused hopping conductivity between localized states. The mechanism of charge transfer in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> single crystals doped by chlorine is proposed.