

# Поверхность Ферми и термоэдс смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3 \langle \text{Ag}, \text{Sn} \rangle$

© В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, П.М. Тарасов, П. Лостак\*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119992 Москва, Россия

\* Университет г. Пардубицы,  
53210 Пардубицы, Чехия

E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 3 июня 2005 г.)

Исследована анизотропия поверхности Ферми монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ ) с помощью изучения угловых зависимостей частот эффекта Шубникова–де Гааза, а также влияние легирования оловом и серебром на их термоэдс в интервале температур  $77 \leq T \leq 300$  К. Показано, что легирование серебром смешанных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  вызывает акцепторный эффект, в то время как в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  серебро проявляет донорные свойства. Олово также проявляет акцепторные свойства. Легирование смешанных кристаллов  $p$ - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  и оловом, и серебром приводит к уменьшению термоэдс, что связано с увеличением концентрации дырок.

PACS: 71.18.+y, 72.15.Jf, 71.55.Jv

Полупроводниковые материалы на основе теллуридов висмута и сурьмы в настоящее время являются самыми эффективными и широко используемыми для термоэлектрических преобразователей энергии, холодильников, термостатов, работающих в интервале температур 200–350 К. Поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности этих веществ кроме фундаментального научного имеет и прикладное значение, так как в последние годы для решения ряда практических задач возникла необходимость достижения температур ниже 150 К термоэлектрическими методами. Поэтому исследование материалов, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью  $Z = \alpha^2 \sigma / k$  [ $\alpha$  — коэффициент Зеебека], в настоящее время актуально. Оптимальных величин параметров можно достичь введением различных легирующих примесей. Максимальному значению  $Z$  соответствует определенная концентрация носителей заряда, которая может изменяться при отклонении от стехиометрии или легировании кристалла [2].

Слоистые кристаллы типа теллурида висмута легко легируются. Для сохранения стехиометрического состава примеси вводят в виде соединений (например, Cd и In вводятся в подрешетку висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в виде  $\text{Cd}_2\text{Te}_3$  или  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , S — в подрешетку Te в виде  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , и т.д.). При смешивании  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в пропорции  $(1-x)/x$  получается смешанный кристалл  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Аналогично можно получить смешанный кристалл на основе двух халькогенидов одного и того же элемента V группы системы Менделеева. Например, в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  образуется смешанный кристалл  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ . Возможны различные сочетания из элементов Bi, Sb, As и Te, Se, S [3]. Смешанные кристаллы представляют особый интерес, так как именно в них наблюдаются максимальные значения термоэффективности  $Z$ .

В качестве легирующих примесей используются In, Se, Ge и др. Недавно было изучено влияние Ag и Sn на гальваномагнитные свойства и энергетический спектр смешанных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  [4–6].

Эффект Шубникова–де Гааза является эффективным методом исследования поверхности Ферми полупроводников. Знание формы поверхности Ферми и ее анизотропии позволяет получить данные об анизотропии гальваномагнитных и термоэлектрических свойств материала. Однако в теллуридах сурьмы и смешанных кристаллах такие измерения затруднены, так как концентрации носителей тока велики, а подвижности относительно невысокие, так что осцилляции магнитосопротивления начинаются в магнитных полях более 10 Т.

В настоящей работе изучаются угловые зависимости сечений поверхности Ферми смешанных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  с помощью эффекта Шубникова–де Гааза при  $T = 4.2$  К в магнитных полях до 40 Т. Кроме того, исследуется влияние легирования оловом и серебром на термоэлектрические свойства слоистых кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  в температурном интервале 77–300 К.

## 1. Образцы

В настоящей работе исследовались монокристаллические образцы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ )  $p$ -типа — как нелегированные, так и легированные серебром или оловом. Образцы выращивались методом Бриджмена из поликристаллических материалов. Сначала в кварцевой ампуле синтезировались поликристаллические образцы из элементов чистоты 99.999% в стехиометрическом соотношении. Затем выращивался монокристалл. В табл. 1 приведены данные гальваномагнитных измерений (удельное сопротивление  $\rho$ , коэффициент Холла  $R$  и подвижность  $\mu$  при двух температурах) для образцов смешанных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

**Таблица 1.** Удельные сопротивления  $\rho$  ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ), коэффициенты Холла  $R$  ( $\text{cm}^3/\text{C}$ ) и подвижности  $\mu$  ( $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) для монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  при 4.2 и 300 К

Номер образца	$x$	$\rho^{4.2}$	$\rho^{300}$	$R^{4.2}$	$R^{300}$	$\mu^{4.2}$	$\mu^{300}$
1	1.0	0.031	0.250	0.059	0.086	0.190	0.034
2	0.75	0.052	0.545	0.087	0.110	0.167	0.020
3	0.5	0.068	0.918	0.120	0.190	0.176	0.021
4	0.25	0.067	1.23	0.140	0.235	0.209	0.019

**Таблица 2.** Содержание серебра и олова в  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\langle\text{Ag},\text{Sn}\rangle$  при загрузке и по данным атомной абсорбционной спектроскопии (ААС)

Образец	$y$ (загрузка)	$y$ (ААС)
$\text{Sb}_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$	0.035	0.0152
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$	0.015	0.0048
$\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_y\text{Te}_3$	0.0115	0.0075
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$	0.0075	0.0037

Серебро при легировании добавлялось в стехиометрический состав поликристалла, поэтому далее формулы состава образцов с Ag будут приводиться в виде  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$ . Олово добавлялось в соотношениях, соответствующих формуле  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ . Содержание олова и серебра в образцах сначала определялось по загрузке компонентов перед ростом кристалла, а затем уточнялось методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) для конкретного исследованного образца. В табл. 2 приведено содержание серебра и олова (определенное по загрузке и по ААС) в образцах. Из табл. 2 видно, что содержание Ag меньше его концентрации (по загрузке) в 2 раза в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$  и в 3.2 раза в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$ , т.е. растворимость Ag в смешанных кристаллах существенно ниже. В табл. 2 показаны образцы с максимальным количеством серебра.

**Таблица 3.** Удельные сопротивления  $\rho$  ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ), коэффициенты Холла  $R$  ( $\text{cm}^3/\text{C}$ ) и подвижности  $\mu$  ( $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ) для монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$  при 4.2, 77 и 300 К

Образец	$\rho^{4.2}$	$\rho^{77}$	$\rho^{300}$	$R^{4.2}$	$R^{77}$	$R^{300}$	$\mu^{4.2}$	$\mu^{77}$	$\mu^{300}$
$\text{Sb}_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$ ( $y = 0.0152$ )	0.026	0.038	0.145	0.009	0.012	0.013	0.035	0.031	0.009
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$ ( $y = 0.0048$ )	0.044	0.073	0.333	0.016	0.025	0.044	0.036	0.034	0.013

**Таблица 4.** Холловские концентрации  $1/eR$ , удельные сопротивления  $\rho$ , коэффициенты Холла  $R$  и подвижности  $\mu$  для  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$  ( $x = 0.5$ )

Образец	$1/eR$ , $10^{19} \text{cm}^{-3}$	$\rho^{4.2}$ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	$\rho^{300}$ , $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$	$R^{4.2}$ , $\text{cm}^3/\text{C}$	$\mu^{4.2}$ , $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
$\text{Sb}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ ( $y = 0.0075$ )	56.4	0.0676	0.181	0.012	0.018
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ ( $y = 0.0039$ )	15.1	0.071	0.381	0.041	0.058

бра. Ввести в монокристалл большее количество серебра не удалось, так как это приводило к сегрегации и появлению второй фазы.

После приготовления поликристалла нужного состава выращивался монокристалл. Полученные монокристаллы освобождались от кварцевой ампулы и скальвались по базисной плоскости, которая располагалась всегда вдоль продольной оси слитка. Образцы для измерений в форме параллелепипеда со средним размером  $1 \times 1.5 \times 5 \text{mm}$  вырезались на электроискровом станке; длинная ось выбиралась вдоль оси  $C_2$ . Токовые и потенциальные подводы из медной проволоки диаметром  $30 \mu\text{m}$  припаивались с помощью сплава  $\text{Bi} + 4\% \text{Sb}$  с флюсом (глицерин + аммиак).

В табл. 3 приведены значения удельного сопротивления  $\rho$ , коэффициентов Холла  $R$  и холловской подвижности  $\mu$  для кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\langle\text{Ag}_y\rangle$  при различных температурах. Приведенные значения коэффициентов Холла  $R$  измерены в магнитном поле 0.3 Т. Необходимо отметить, что  $R$  практически не зависит от магнитного поля для всех образцов, за исключением  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  с  $x \geq 0.5$ .

В табл. 4 приведены холловская концентрация дырок  $1/eR$ , удельное сопротивление  $\rho^{4.2}$  при  $T = 4.2 \text{K}$  и  $\rho^{300}$  при  $T = 300 \text{K}$ , коэффициент Холла  $R$  в магнитном поле 10 Т и холловская подвижность  $\mu$  при  $T = 4.2 \text{K}$  для образцов, легированных оловом. При сравнении данных табл. 1 и 4 видно, что в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$  добавление олова приводит к уменьшению сопротивления и коэффициента Холла при комнатной температуре, т.е. олово, как и серебро, ведет себя как акцептор.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Гальваномагнитные свойства. На рис. 1 приведены графики зависимости электрического сопротивления от температуры  $\rho(T)$  для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  с разным значением  $x$ . Для всех образцов

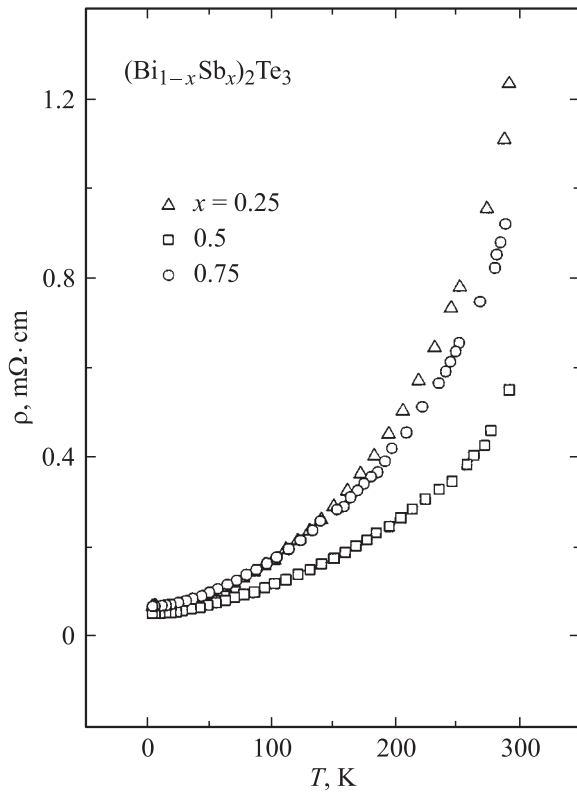


Рис. 1. Температурные зависимости электрического сопротивления монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ .

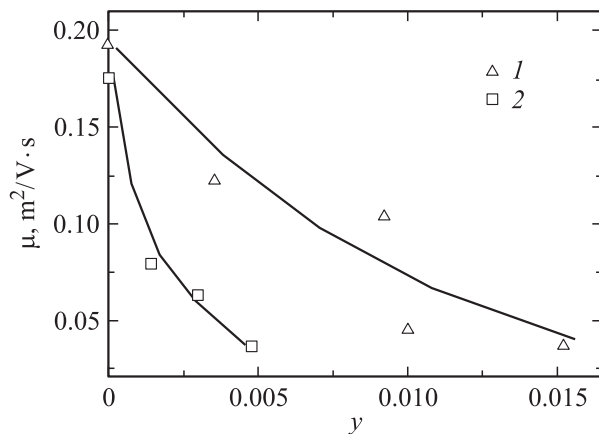


Рис. 2. Зависимости холловской подвижности  $\mu$  при  $T = 4.2$  К от содержания Ag для  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$  при  $x = 0.75$  (1) и 1 (2).

величина  $\rho$  уменьшается с понижением температуры и при низких температурах насыщается. Аналогичные зависимости наблюдаются в легированных Ag образцах. В температурном интервале 77–300 К удельное сопротивление зависит от температуры по закону  $\rho \sim T^m$ , где  $m \approx 1.1$  для образцов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$  и  $m \approx 1.9$  для образцов, не содержащих Ag. Как известно,  $m = 1.5$  соответствует рассеянию на акустических фононах. Отклонение полученного значения  $m$  от 1.5 может

быть вызвано добавочным рассеянием на ионизированных примесях.

Коэффициенты Холла  $R$  положительны для всех образцов и зависят от температуры: с уменьшением температуры от комнатной до температуры жидкого азота  $R$  уменьшается и далее почти не изменяется. Такая зависимость  $R(T)$  характерна для монокристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (см., например, [7]).  $R$  монотонно уменьшается с увеличением содержания Ag, что означает увеличение концентрации дырок (табл. 3). В нелегированных смешанных кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  концентрация дырок возрастает с ростом  $x$ , что видно из увеличения  $R$  (табл. 1). С другой стороны, для всех образцов  $R$  уменьшается с понижением температуры до 77 К и затем слабо увеличивается. Коэффициенты Холла не зависят от магнитного поля до  $B = 6$  Т для всех образцов, кроме  $\text{BiSbTe}_3$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ . Для последних  $R$  возрастает с увеличением напряженности магнитного поля, что можно объяснить существованием второй валентной зоны и отличным от единицы фактором анизотропии [5,8].

Холловская подвижность  $\mu$  в образцах с серебром уменьшается с увеличением содержания Ag при всех значениях температуры, причем  $\mu$  более существенна в  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$ , чем в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$  (рис. 2). В образцах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  холловская подвижность  $\mu$  растет с увеличением содержания Bi при гелиевой температуре, а при азотной и комнатной температурах уменьшается при увеличении  $x$  от 0.25 до 0.5, но возрастает при  $x = 0.75$  (табл. 1).

Из приведенных данных по легированию  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  серебром видно, что эффективность серебра (т.е. количество дополнительных дырок, приходящихся на один атом серебра) в среднем больше в кристаллах  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , чем в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Этот результат можно объяснить тем, что в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  серебро в основном входит в подрешетку Sb, образуя точечные заряженные дефекты замещения и проявляя акцепторные свойства. В  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  атомы серебра находятся в междоузлиях, вызывая донорный эффект.

Образование дефектов замещения атомов Sb атомами Ag должно вызывать изменения параметров кристаллической решетки. Поскольку ковалентный радиус атома Ag ( $r_{\text{Ag}} = 0.134$  нм) немного меньше, чем радиус атома Sb ( $r_{\text{Sb}} = 0.140$  нм), возможно уменьшение объема элементарной ячейки в кристалле при появлении дефекта замещения  $\text{Ag}_{\text{Sb}}$ . В табл. 5 приведены параметры решетки образцов  $\text{Sb}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Te}_3$ . Видно, что при увеличении содержания серебра объем элементарной ячейки слабо уменьшается. Это и соответствует образованию антиструктурных дефектов типа  $\text{Ag}_{\text{Sb}}$ .

Таблица 5. Параметры решетки кристаллов  $\text{Sb}_{2-y}\text{Ag}_y\text{Te}_3$

$y$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
0	4.2648(3)	30.450(1)	479.6(1)
0.05	4.2623(7)	30.446(4)	479.0(2)
0.10	4.2619(5)	30.443(4)	478.9(1)

Таблица 6. Атомные заряды и структурные параметры кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 

Кристалл	Межатомное расстояние, Å			Атомный заряд			Полярность связей	
	Me–Te <sup>1</sup> ,	Me–Te <sup>2</sup>	Te <sup>1</sup> –Te <sup>2</sup>	Te <sup>1</sup>	Me	Te <sup>2</sup>	Me–Te <sup>1</sup>	Me–Te <sup>2</sup>
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	2.98	3.17	3.74	–0.044	0.087	–0.085	0.538	0.240
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	3.07	3.25	3.64	–0.57	1.04	–0.94	0.522	0.154

В табл. 6 приведены атомные заряды и структурные параметры кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Атомные заряды вычислены с учетом числа электронов на атом и даны в единицах элементарного заряда. Значение полярности межатомной связи соответствует электронной плотности в пространстве, занимаемом связью [9]. Атомы Bi и Sb обозначены как Me. Видно, что связи атомов Bi–Te в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  более полярные по сравнению со связями Sb–Te в кристаллах  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Отрицательный заряд у атомов Te<sup>1</sup> и Te<sup>2</sup> в решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на порядок больше по сравнению с отрицательным зарядом у тех же атомов в решетке  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Аналогично положительный заряд у атомов Bi в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на порядок больше, чем у атомов Sb в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Все это приводит к разному типу дефектов и в конечном счете к разному поведению Ag в теллуридах висмута и сурьмы: в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  серебро ведет себя как акцептор, а в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  легирование серебром вызывает донорный эффект [9].

2.2. Термоэдс. Коэффициент Зеебека  $\alpha$  измерялся в температурном интервале 77–300 К при температурном градиенте, направленном вдоль слоев кристалла, т. е. вдоль оси  $C_2$ . На рис. 3 представлены температурные зависимости  $\alpha$  для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , легированных серебром и оловом. Как видно, значение  $\alpha$  для всех образцов почти линейно снижается с уменьшением температуры. При легировании серебром коэффициент Зеебека становится меньше, чем в чистых образцах. Это справедливо как для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , так и для смешанных кристаллов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Для нелегированного образца  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $\alpha = 98 \mu\text{V/K}$  при комнатной температуре, что соответствует известным данным [10], и уменьшается до значения  $21 \mu\text{V/K}$  при понижении температуры до температуры жидкого азота. Для образца  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$  с  $y = 0.0152$  (максимальное содержание серебра)  $\alpha \approx 38 \mu\text{V/K}$  при  $T = 290 \text{ K}$  и  $5 \mu\text{V/K}$  при  $T = 77 \text{ K}$ . Таким образом, при добавлении Ag в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  значения  $\alpha$  уменьшаются в 2.5–4 раза.

Аналогично ведет себя коэффициент Зеебека и в смешанных кристаллах  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3(\text{Ag}_y)$ . В нелегированном образце  $\alpha$  уменьшается в  $\sim 10$  раз, а в образце с наибольшим содержанием Ag ( $y = 0.0048$ )  $\alpha$  уменьшается в 6.5 раза при изменении температуры от комнатной до азотной. Видно, что в легированном, и в чистом образцах коэффициент  $\alpha$  принимает почти одно и то же значение при  $T = 77 \text{ K}$ .

Максимальное значение  $\alpha = 220 \mu\text{V/K}$  было измерено для образца  $\text{BiSbTe}_3$  при комнатной температуре, величина  $\alpha$  снижалась до  $35 \mu\text{V/K}$  при охлаждении

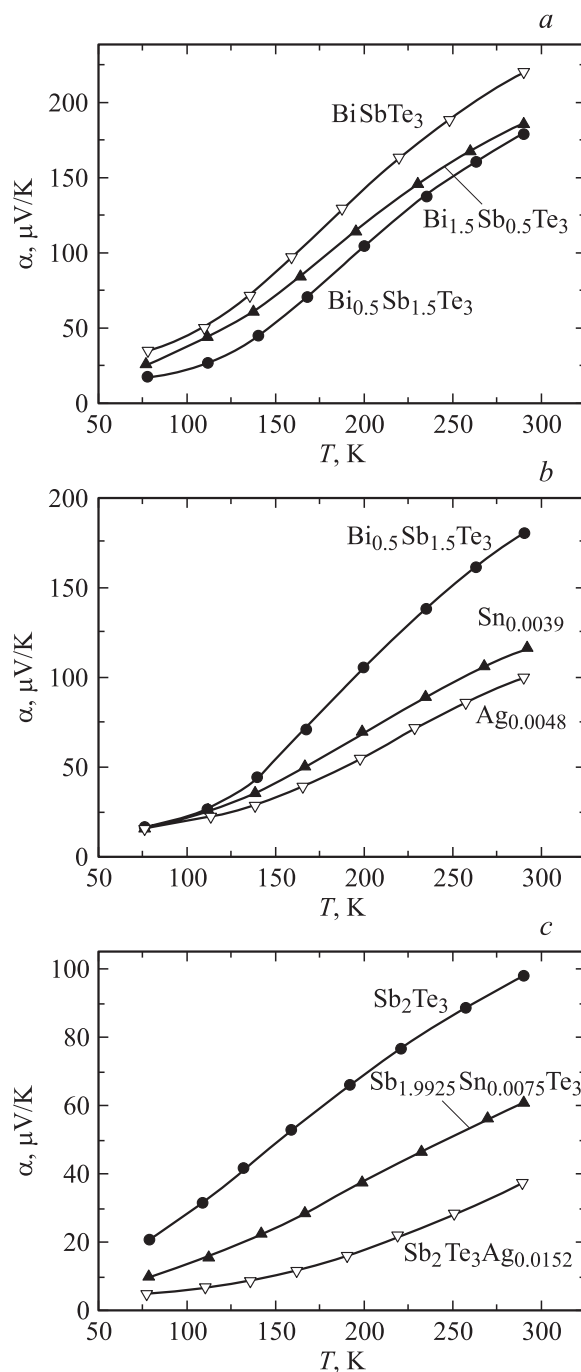


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  (a) и легированных Ag и Sn образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (b) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (c).

образца до 77 К. Для образца  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$  с наибольшим содержанием Bi кривая зависимости  $\alpha(T)$  лежит между аналогичными кривыми для образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{BiSbTe}_3$ .

Видно, что во всех образцах легирование серебром и оловом приводит к уменьшению коэффициента Зеебека, что связано с увеличением концентрации дырок и лишний раз свидетельствует об акцепторных свойствах серебра и олова.

2.3. Угловые зависимости сечений поверхности Ферми смешанных кристаллов. Эллипсоидная непараболическая зонная модель достаточно точно описывает энергетический спектр верхней валентной зоны кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Закон дисперсии, соответствующий этой модели, имеет вид

$$\frac{2m_0E}{\hbar^2} = \alpha_{11}k_x^2 + \alpha_{22}k_y^2 + \alpha_{33}k_z^2 + 2\alpha_{23}k_yk_z. \quad (1)$$

Рассмотрим один из шести эллипсоидов поверхности Ферми (рис. 4) и введем следующие обозначения:  $a, b$  и  $c$  — главные оси эллипсоидов,  $S_a, S_b$  и  $S_c$  — площади экстремальных сечений эллипсоида. Через  $S_H$  обозначим площадь сечения эллипсоида плоскостью, проходящей через центр эллипсоида и перпендикулярной вектору магнитного поля, который на рисунке направлен вдоль оси  $z$  ( $C_3$ ). Одна из осей каждого из двух эллипсоидов, центрированных в плоскости  $xz$ , параллельна координатной оси  $y$  ( $C_2$ ). Главные оси других четырех эллипсоидов наклонены в плоскости  $xz$  ( $C_1C_3$ ) на угол  $\theta$  относительно кристаллографических осей. Значения полуосей эллипсоида можно выразить следующим образом:

$$a = \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{11}}}{\hbar}, \quad b = \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{22}}}{\hbar}, \quad (2)$$

$$c = \frac{\sqrt{2m_0E_F/\alpha'_{33}}}{\hbar},$$

где  $\alpha'_{ij} = m_0/m_{ij}$  — компоненты тензора обратных эффективных масс в главных осях эллипсоида, зависящие от энергии вследствие некоторой непараболичности спектра. Обозначим их в кристаллографических осях  $\alpha_{ij}$ . Тогда  $\alpha_{11} = \alpha'_{33}$ ,  $\alpha'_{22} + \alpha'_{33} = \alpha_{22} + \alpha_{33}$ ,  $\alpha'_{22}\alpha'_{33} = \alpha_{22}\alpha_{33} - (\alpha_{23})^2$ . Угол  $\theta$  в кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  известен только до  $x = 0.6$  [11] и составляет  $\approx 42^\circ$  для  $(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})_2\text{Te}_3$ . Для исследованных в настоящей работе смешанных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  величина  $\theta$  определялась экстраполяцией. Используя простые преобразования, получим выражения для площадей экстремальных сечений эллипсоида

$$S_a = \pi cb = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{22}\alpha'_{33}}}, \quad S_b = \pi ac = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{11}\alpha'_{33}}}, \quad (3)$$

$$S_c = \pi ab = \frac{2\pi m_0 E_F}{\hbar^2 \sqrt{\alpha'_{11}\alpha'_{22}}}.$$

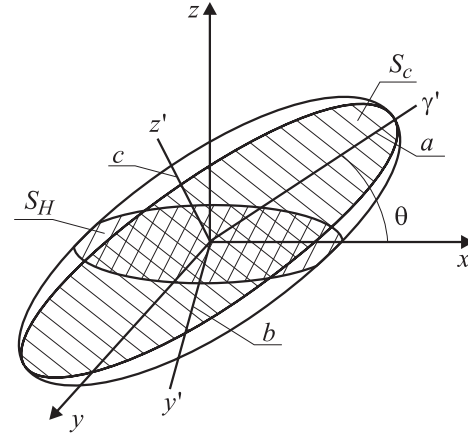


Рис. 4. Один эллипсоид поверхности Ферми  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Площадь сечения  $S_H$  может быть определена с учетом выражения для частоты осцилляций Шубникова–де Гааза  $F = [\Delta(1/B)]^{-1}$

$$S_H = 2\pi e [F/\hbar] = 2\pi e [\hbar\Delta(1/B)]^{-1}. \quad (4)$$

Представляет интерес зависимость площади сечения  $S_H$  каждого эллипсоида плоскостью, перпендикулярной направлению вектора магнитного поля, от угла наклона  $\varphi$  этого вектора относительно оси  $z$  ( $C_3$ ). В эксперименте направление поля изменялось в плоскости  $xz$  ( $C_3C_1$ ). В таком случае шесть эллипсоидов можно условно разбить на две группы: два из них лежат в этой плоскости, остальные четыре расположены вне этой плоскости симметрично относительно нее. Вследствие симметрии эллипсоиды в каждой группе эквивалентны между собой, т.е. сечения  $S_H$  для них одинаковы при любом  $\varphi$ . При значении угла  $\varphi$ , отличном от нуля, площади сечений эллипсоидов первой группы

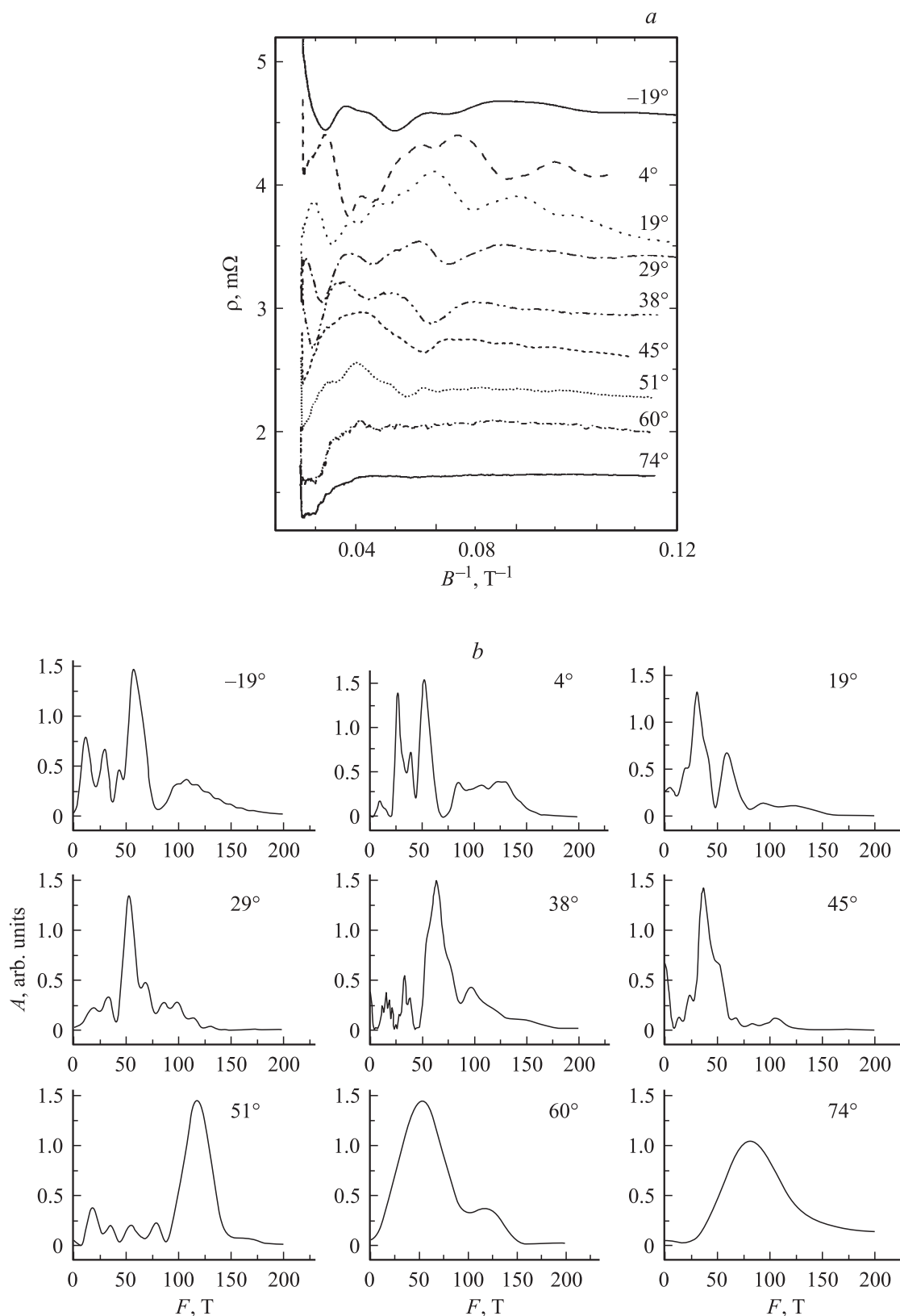
$$S_{H1} = [(\cos(\varphi + \theta)/S_c)^2 + (\sin(\varphi + \theta)/S_a)^2]^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $\varphi$  — экспериментальное значение угла между направлением вектора магнитного поля и осью  $z$ ;  $\theta$  — угол наклона осей эллипсоида относительно кристаллографических осей.

Для второй группы эллипсоидов получаем

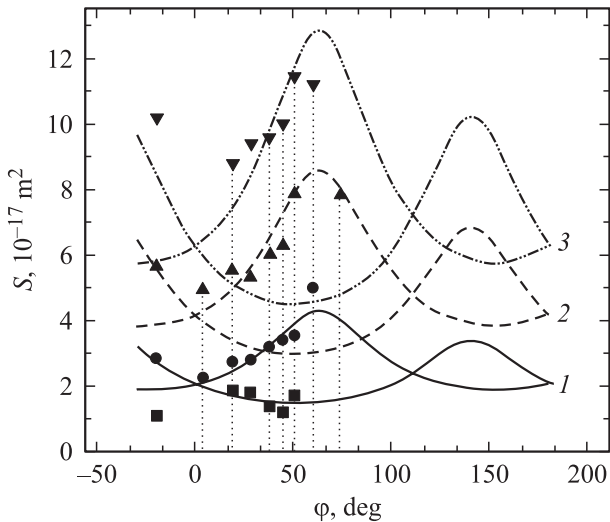
$$S_{H2} = \frac{4\pi m_0 E_F}{\hbar^2} [4(\alpha'_{22}\alpha'_{33} \sin^2 \theta + \alpha'_{11}\alpha'_{22} \cos^2 \theta) \cos^2 \varphi + (\alpha'_{11}\alpha'_{22} \sin^2 \theta + 3\alpha'_{11}\alpha'_{33} + \alpha'_{22}\alpha'_{33} \cos^2 \theta) \sin^2 \varphi + \alpha'_{22}(\alpha'_{11} - \alpha'_{33}) \sin 2\theta \sin 2\varphi]^{1/2}. \quad (6)$$

На рис. 5, а представлены осцилляции поперечного магнетосопротивления  $\rho$  для образца  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  при вращении вектора  $\mathbf{B}$  магнитного поля в плоскости  $C_1C_3$  при температуре 4.2 К, а их Фурье-спектры показаны на рис. 5, б. Как видно из рисунков, в этих кристаллах наблюдаются осцилляции с несколькими частотами.



**Рис. 5.** Зависимости осцилляций поперечного магнетосопротивления  $\rho$  от обратного магнитного поля  $B$  в  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  при различных углах  $\phi$  между осью  $C_3$  и вектором  $\mathbf{B}$  при вращении магнитного поля в плоскости  $C_1C_3$  (a) и соответствующие им Фурье-спектры (b).

По частотам осцилляций эффекта Шубникова–де Гааза для монокристалла  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  были вычислены значения площадей экстремальных сечений поверхности Ферми, которые приведены в зависимости от угла  $\varphi$  между  $\mathbf{V}$  и осью  $C_3$  на рис. 6. Сплошные кривые соответствуют теоретическим угловым зависимостям площадей сечений эллипсоидов с зонными параметрами  $\alpha'_{11} = 2.26$ ,  $\alpha'_{22} = 32.5$  и  $\alpha'_{33} = 11.6$ , которые ранее использовались для расчетов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [6,7]. При этих параметрах анизотропия экстремальных сечений  $S_{\max}/S_{\min} = S_b/S_a$  эллипсоида составляет 3.8. Из рис. 6 видно, что при такой анизотропии экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические зависимости. Отсюда следует, что отношение  $S_{\max}/S_{\min} \approx 3.8$  можно считать подходящим для образцов данного состава. На этом рисунке также штриховыми линиями представлены удвоенные и утроенные сечения поверхности Ферми, соответствующие гармоникам основной частоты осцилляций магнетосопротивления. Видно, что дополнительные наблюдающиеся в эксперименте частоты осцилляций фактически являются гармониками, кратными основной частоте. Отметим, что гармоники осцилляций наблюдаются только в смешанных кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , а в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в осцилляциях Шубникова–де Гааза видна только основная частота [6]. Эффект резкого увеличения амплитуды осцилляций гармоник в смешанных кристаллах может быть объяснен увеличением амплитуды осцилляций экранировки заряженных примесных центров и добавочным рассеянием, возникающим в сплавах [12]. Расчет этого эффекта в рамках простых предположений для упругого рассеяния и при параболической зоне приведен в работе [13].



**Рис. 6.** Теоретические (линии) и экспериментальные (точки) зависимости площадей экстремальных сечений  $S$  поверхности Ферми  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  от угла  $\varphi$  между осью  $C_3$  и вектором  $\mathbf{V}$  при вращении магнитного поля в плоскости  $C_1C_3$ . Сплошные линии (1) проведены для эллипсоидальной поверхности с анизотропией  $S_{\max}/S_{\min} = 3.8$ , штриховые линии соответствуют удвоенному (2) и утроенному (3) значениям сечений.

**Таблица 7.** Частоты осцилляций  $F$ , энергии Ферми  $E_F$ , рассчитанные по частотам концентрации легких дырок  $p_{\text{sdh}}$ , и холловские концентрации  $1/eR$  для  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Номер образца	$x$	$F(T)$	$E_F$ , meV	$p_{\text{sdh}}$ , $10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1/eR$ , $10^{19} \text{ cm}^{-3}$
2	0.75	56.8	100	3.28	7.2
3	0.5	40.2	65	1.71	5.2
4	0.25	28.5	41.5	0.87	4.5

Вычисленные с учетом эффекта Шубникова–де Гааза концентрации  $p_{\text{sdh}}$  легких дырок сравнивались с соответствующими холловскими концентрациями  $1/eR$ . Все эти величины приведены в табл. 7, из которой видно, что значения  $p_{\text{sdh}}$  всегда меньше соответствующих значений  $1/eR$ . Это указывает на заполнение второй нижней валентной зоны при таких высоких концентрациях дырок. Однако, как следует из проведенных экспериментов, даже в сильных полях осцилляции магнетосопротивления от нижней зоны тяжелых валентных дырок не наблюдаются, что несомненно связано с высокими значениями эффективных масс дырок в этой зоне. Кроме того, в табл. 7 приводятся рассчитанные по экспериментальным данным для частот осцилляций Шубникова–де Гааза значения энергий Ферми легких дырок. Видно, что с уменьшением содержания сурьмы в смешанных кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  энергия Ферми и концентрации дырок уменьшаются.

Таким образом, в смешанных кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  легирование серебром вызывает акцепторный эффект, в то время как в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  серебро проявляет донорные свойства. Олово, введенное в твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , также проявляет акцепторные свойства. Легирование смешанных кристаллов  $p$ - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  и оловом, и серебром приводит к уменьшению термоэдс, что связано с увеличением концентрации дырок. Отметим, что для смешанных кристаллов большую роль также играет рассеяние носителей тока, характерное для сплавов. Поверхность Ферми легких дырок в смешанных кристаллах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  состоит из шести эллипсоидов с анизотропией сечений 3.8. Нижней зоны тяжелых валентных дырок в осцилляциях Шубникова–де Гааза не наблюдается.

Авторы благодарят Dr. A. de Visser за предоставленную возможность проведения измерений в сильных магнитных полях.

## Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [2] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **38**, 2366 (1996).
- [3] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТП **30**, 5, 918 (1996).

- [4] В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, В.Г. Кыгин, П. Лостак, Ч. Драшар, А. де Виссер. *ЖЭТФ* **117**, 6, 1242 (2000).
- [5] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminsky, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, G.R. Wu, P. Lostak, P. Hajek. *Phys. Stat. Sol. (b)* **229**, 3, 1467 (2002).
- [6] V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, R.A. Lunin, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, P. Lostak, P. Hajek. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1133 (2002).
- [7] V.A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Drashar, P. Lostak. *J. Phys. C* **11**, 5273 (1999).
- [8] N.B. Brandt, V.A. Kulbachinskii. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 907 (1992).
- [9] J. Navratil, I. Klichova, S. Karamazov, J. Sramkova, J. Horak. *J. Solid State Chem.* **140**, 29 (1998).
- [10] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. *ФТТ* **44**, 41 (2002).
- [11] H. Kohler, A. Freudemberger. *Phys. Stat. Sol. (b)* **84**, 195 (1977).
- [12] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, С.Я. Скипидаров, Я. Горак, П. Лошгяк, С.А. Азоу. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика и астрономия* **30**, 68 (1989).
- [13] P. Streda. *Czech. J. Phys. B* **33**, 49 (1983).