

Анизотропия проводимости в легированных монокристаллах Bi_2Te_3

© Н.А. Абдуллаев[¶], С.Ш. Кахраманов, Т.Г. Керимова, К.М. Мустафаева, С.А. Немов[†]

Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан

[†] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 марта 2008 г. Принята к печати 11 марта 2008 г.)

Исследованы температурные зависимости (диапазон температур $T = 0.5\text{--}300\text{ K}$) удельного сопротивления в плоскости слоев и в направлении, перпендикулярном слоям, а также гальваномагнитные эффекты в нелегированных и легированных монокристаллах Bi_2Te_3 (магнитное поле $H < 80\text{ кЭ}$, $T = 0.5\text{--}4.2\text{ K}$). Показано, что при легировании Bi_2Te_3 атомами III группы (индием и бором) анизотропия проводимости повышается главным образом за счет увеличения удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям. Это позволяет предположить, что атомы этих примесей при легировании в основном внедряются в ван-дер-ваальсовы щели между слоями. Выявлено также, что при легировании Bi_2Te_3 индием и бором температурная зависимость подвижности ослабляется, что свидетельствует о повышении в механизмах рассеяния роли процессов рассеяния носителей на дефектах. Оценены величины концентраций и подвижностей носителей заряда, значения холл-фактора, обусловленного анизотропией эффективных масс и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей, площади экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля, и энергии Ферми.

PACS: 72.20.Fr, 72.20.My, 72.80.Jc, 73.20.Fz

1. Введение

Соединение Bi_2Te_3 является узкозонным полупроводниковым соединением, хорошо изученным в связи с его широким применением в качестве одного из компонентов высокоэффективных термоэлектрических материалов [1]. В последнее время интерес к этим кристаллам усилился в связи с перспективами расширения диапазона рабочих температур таких материалов и повышения термоэлектрической эффективности соединений на основе Bi_2Te_3 , легированных различными примесями [2–6]. Кроме того, исследования неизовалентных замещений атомов в катионной и анионной подрешетках Bi_2Te_3 при различных уровнях легирования существенно расширяют представления об энергетическом спектре Bi_2Te_3 и механизмах рассеяния носителей заряда. В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований электрических и гальваномагнитных свойств слоистого Bi_2Te_3 , легированного медью, бором, а также медью совместно с индием.

Монокристаллы Bi_2Te_3 имеют ромбоэдрическую структуру и относятся к кристаллам пространственной группы D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) [1]. Монокристаллы Bi_2Te_3 принадлежат к большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, в которых слои перпендикулярны оси симметрии 3-го порядка. В отличие от графита, каждый слой которого представляет собой моноатомную гексагональную сетку из атомов углерода, или, например, InSe , в котором слои представляют собой 4 моноатомные плоскости, расположенные в последовательности Si-In-In-Se , в Bi_2Te_3 слои (так называемые квинтеты) составлены из 5 моноатомных гексагональных сеток, чередующихся в последовательности

$\text{Te}(1)\text{--Bi--Te}(2)\text{--Bi--Te}(1)$. Атомы $\text{Te}(2)$ имеют в качестве ближайших соседей 6 атомов Bi , а атомы $\text{Te}(1)$ с одной стороны связаны с тремя атомами Bi , а с другой с тремя атомами $\text{Te}(1)$. Связь между слоями-квинтетами, т.е. $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$, — слабая, типа ван-дер-ваальсовой, а внутри слоя связи $\text{Bi--Te}(2)$ и $\text{Bi--Te}(1)$ имеют в основном ковалентный характер с небольшой долей ионной связи. Расстояния $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$ намного больше расстояний $\text{Bi--Te}(1)$ и $\text{Bi--Te}(2)$. Этим объясняются слоистый характер структуры и легкость расщепления монокристаллов Bi_2Te_3 вдоль плоскостей (0001).

2. Эксперимент

Монокристаллы Bi_2Te_3 выращивались методом Бриджмена и методом вертикальной направленной кристаллизации из компонент в стехиометрическом соотношении и с добавлением примесей В, Сu, In. Концентрация вводимых примесей значительно превосходила возможную концентрацию собственных дефектов Bi_2Te_3 [1]. Зонная направленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/ч. Рентгенструктурные исследования образцов выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Как известно, Bi_2Te_3 , полученный синтезом из расплава стехиометрического состава, характеризуется наличием значительного количества собственных точечных дефектов структуры, обусловленных размещением атомов Bi в позициях Te в решетке. Поскольку такие антиструктурные дефекты Bi_{Te} являются акцепторами, кристаллы теллурида висмута изначально имеют высокую концентрацию дырок, $p \sim 10^{19}\text{ см}^{-3}$. О высоком качестве кристаллов косвенно свидетельствовало достаточно низкое сопротивление образцов,

[¶] E-mail: anadir@azintex.com

обусловленное высокой подвижностью носителей заряда, и четкая картина квантовых осцилляций большой амплитуды поперечного магнитосопротивления.

Исследования проводились в интервале температур $T = 0.5 - 300$ К и в магнитных полях вплоть до 8 Тл. При гальваномагнитных исследованиях образец помещался в центр сверхпроводящего соленоида. Измерения проводились по селективной методике на переменном токе частотой 20 Гц, ток не превышал 1 мА. Образцы для исследований получались из монокристаллических слитков простым скальванием вдоль плоскости слоя. Образцы приготавливались в форме прямоугольных пластинок с толщами 0.2–0.8 мм.

Абсолютные значения удельного сопротивления в плоскости слоев (ρ_{par}) и перпендикулярно слоям (ρ_{per}) определялись усовершенствованным четырехзондовым комбинационным методом Шнабеля [7], разработанным специально для изучения анизотропии проводимости слоистых кристаллов. Контакты при таких измерениях наносились попарно на противоположные стороны пластинки в прямоугольной геометрии.

3. Результаты исследований и их обсуждение

3.1. Эффект Холла

Измерения эффекта Холла в легированных монокристаллах Bi_2Te_3 позволяют не только оценить концентрацию носителей заряда, но и получить информацию относительно возможного изменения структуры валентной зоны (наличия примесных уровней) при легировании различными примесями. В слабом магнитном поле на эффект Холла оказывают влияние механизмы рассеяния и степень вырождения газа носителей заряда. Поэтому соотношение между концентрацией носителей (n) и двумя независимыми компонентами тензора холловского сопротивления (ρ_{123} и ρ_{312}) для соединений, изоструктурных Bi_2Te_3 , имеет вид [8]

$$n = \frac{A(r_{\text{eff}}, \eta) B_{\perp}}{e \rho_{123}} = \frac{A(r_{\text{eff}}, \eta) B_{\parallel}}{e \rho_{312}}. \quad (1)$$

Здесь r_{eff} — эффективный параметр рассеяния, $\eta = \varepsilon_F/kT$ — приведенная энергия уровня Ферми, k — постоянная Больцмана, $A(r_{\text{eff}}, \eta)$ — холл-фактор, зависящий от механизма рассеяния и степени вырождения газа свободных носителей, B_{\parallel} и B_{\perp} — факторы анизотропии. Параметр анизотропии

$$B_{\perp} = \left[\left(\frac{\rho_{11}\rho_{1133}}{\rho_{123}^2} + 1 \right) \beta(r_{\text{eff}}, \eta) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ρ_{11} , ρ_{1133} — компоненты тензоров удельного сопротивления и магнитосопротивления, $\beta(r_{\text{eff}}, \eta)$ — параметр вырождения, так же как и холл-фактор A , зависит от механизма рассеяния и степени вырождения газа носителей заряда. Оценки параметров A и B_{\perp} приведены

в [8]. Как видно, для корректного определения концентрации носителей заряда в соединении Bi_2Te_3 наряду с экспериментальными измерениями эффекта Холла необходимо обладать данными по изучению удельного сопротивления и магнитосопротивления.

3.2. Электропроводность

На рис. 1 и 2 приведены рассчитанные температурные зависимости абсолютных значений удельных сопротивлений в характерных кристаллографических направлениях (в плоскости слоев ρ_{par} и перпендикулярно слоям ρ_{per}) нелегированного Bi_2Te_3 (кривые 1) и легированного медью (кривые 2), медью с индием (кривые 3),

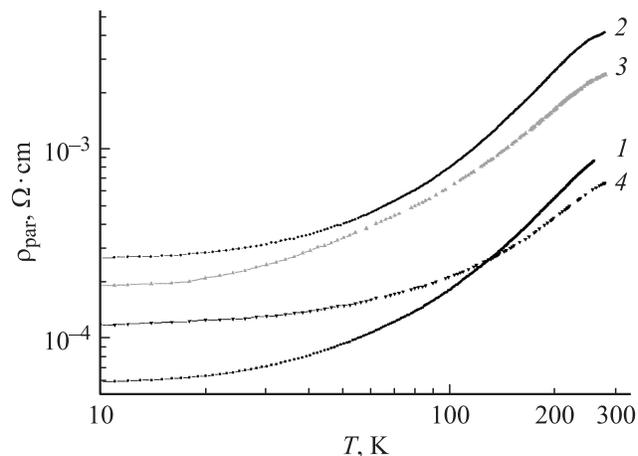


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления в плоскости слоев (ρ_{par}) легированных и нелегированных слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 в области температур $5 < T < 300$ К: 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$, 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$, 4 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$.

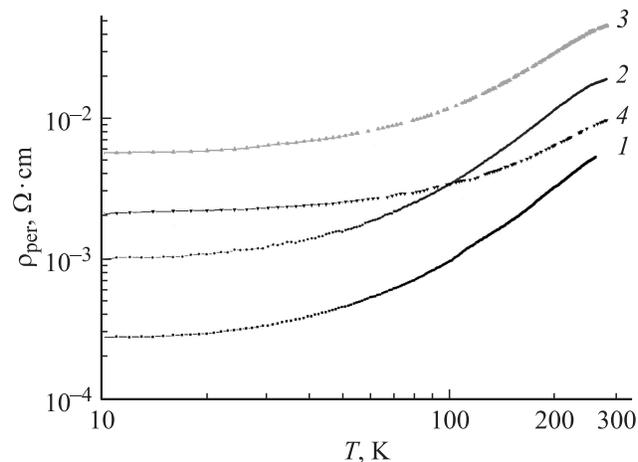


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям (ρ_{per}) легированных и нелегированных слоистых монокристаллов Bi_2Te_3 в области температур $5 < T < 300$ К: 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$, 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$, 4 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$.

бором (кривые 4). Как видно из рис. 1 и 2, для всех образцов характерен „металлический“ ход температурной зависимости сопротивления: с понижением температуры сопротивление падает, а при низких температурах выходит на плато.

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления образцов в плоскости слоев (рис. 1) видно, что при высокой температуре ($T \approx 300$ К) наименьшим сопротивлением обладали образцы, легированные бором, а наибольшим — медью. Примесь меди, отдавая валентный электрон в зону проводимости, оказывает донорное действие, уменьшая изначальную концентрацию дырок в Bi_2Te_3 , тем самым повышая сопротивление. Элементы III группы — бор и индий — при введении в Bi_2Te_3 в качестве примесей в малых количествах действуют как акцепторы, повышая концентрацию дырок. Антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} ; так как атомы In имеют на 3 p -электрона меньше, чем атомы Te, образование таких дефектов потребует перехода двух s -электронов In на p -уровни [9]. Образование дефектов типа In_{Te} превалирует при малом количестве вводимого индия, пока не будут заполнены все вакансии теллура. При увеличении содержания индия сверх предельного состава (> 0.4 мол%) он начинает играть роль донорной примеси. Нами примесь In вводилась для компенсации донорного действия меди. Как видно из рис. 1, при высоких температурах сопротивление образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$ ниже сопротивления $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, но выше, чем в нелегированных образцах Bi_2Te_3 .

Поскольку концентрация носителей заряда в образцах практически не менялась с температурой, все изменение сопротивления обусловлено изменением подвижности носителей заряда. При температурах $T > 100$ К преобладает рассеяние носителей заряда на колебаниях кристаллической решетки, при $T < 30$ К в области почти постоянной электропроводности примесное рассеяние преобладает над решеточным. Подвижность носителей заряда в этом случае должна зависеть от температуры только через энергию носителей, а последняя при сильном вырождении практически не меняется с температурой.

Анализ данных рис. 1 и 2 показывает, что в нелегированных образцах Bi_2Te_3 при температурах $T \approx 150\text{--}300$ К подвижность в плоскости слоев меняется с температурой как $\mu_{\parallel}(T) \propto T^{-1.7}$, а в перпендикулярном направлении $\mu_{\perp}(T) \propto T^{-1.78}$. Как известно, в случае чисто акустического рассеяния носителей заряда в рамках классической статистики подвижность $\propto T^{-1.5}$. Однако в слоистых кристаллах, в отличие от изотропных кристаллов, из-за наличия слабой связи растяжение в одном направлении не сопровождается эквивалентным сжатием в другом. Появляются уже существенные градиенты атомных потенциалов, и потенциал рассеяния не равен нулю. В этом случае рассеяние носителей заряда

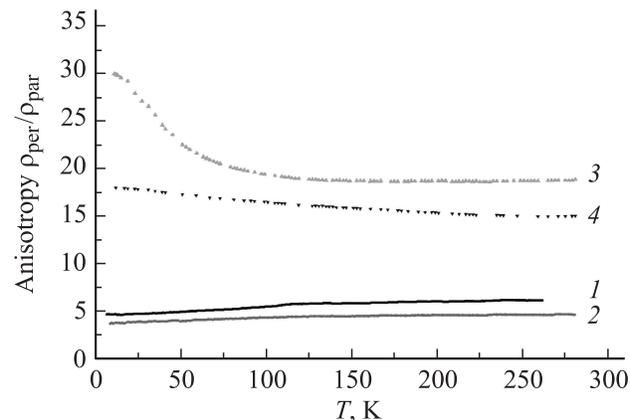


Рис. 3. Температурные зависимости анизотропии удельного сопротивления монокристаллов Bi_2Te_3 в области температур $5 < T < 300$ К: 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$, 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$, 4 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{B}\rangle$.

на оптических фонах значительно, что приводит к более резкой температурной зависимости подвижности.

Как видно из рис. 1 и 2, в Bi_2Te_3 легирование медью практически не меняет характер температурных зависимостей подвижностей как в плоскости слоев, так и в перпендикулярном направлении. Это означает, что изменение концентрации носителей заряда при легировании медью не сопровождается существенными изменениями в механизмах рассеяния носителей. Сказанное подтверждается и тем, что сохраняется анизотропия электропроводности (рис. 3).

Иначе обстоит дело в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{B}\rangle$, а также $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$. В таких образцах температурная зависимость удельного сопротивления как в плоскости слоев, так и перпендикулярно слоям значительно ослаблена (рис. 1 и 2). В $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{B}\rangle$ при температурах $T \approx 150\text{--}300$ К подвижности следуют зависимостям $\mu_{\parallel}(T) \propto T^{-1.26}$, $\mu_{\perp}(T) \propto T^{-1.19}$, а в $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$ — $\mu_{\parallel}(T) \propto T^{-1.34}$, $\mu_{\perp}(T) \propto T^{-1.4}$. Ослабление температурной зависимости подвижности, по-видимому, обусловлено увеличением роли примесного рассеяния в легированных образцах.

На рис. 3 показано температурное изменение анизотропии удельного сопротивления $\rho_{\text{пер}}/\rho_{\text{пар}}$. Из рис. 3 видно, что в нелегированном p - Bi_2Te_3 существует анизотропия электропроводности $\rho_{\text{пер}}/\rho_{\text{пар}} \approx 5$, почти не изменяющаяся с температурой, что согласуется с известными литературными данными [10,11]. В образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{B}\rangle$, а также $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{In}\rangle$ анизотропия электропроводности значительно повышается и в 3–4 раза превышает анизотропию электропроводности в нелегированных образцах Bi_2Te_3 . Аналогичное происходит в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{I}\rangle$. При этом анизотропия электропроводности, согласно [11], возрастает в 2 раза. В нашем случае увеличение анизотропии электропроводности $\rho_{\text{пер}}/\rho_{\text{пар}}$, как видно из рис. 2, происходит в основном из-за повышения величины $\rho_{\text{пер}}$ — удельного сопротивления

в направлении, перпендикулярном слоям. По-видимому, при легировании слоистого Bi_2Te_3 часть атомов примеси располагается в промежутках между слоями из-за плотной упаковки атомов внутри слоев-квинтетов. Такие дефекты, относительно слабо влияя на движение носителей заряда в плоскости слоев, существенно затрудняют их движение поперек слоев. Благодаря таким дефектам, дефектам стыковки слоев, наблюдается значительная анизотропия проводимости, не соответствующая анизотропии эффективных масс, во многих слоистых полупроводниках — например, в InSe [12], CuFeTe_2 [13] и др.

3.3. Магнитосопротивление в области классических магнитных полей

Полевая зависимость магнитосопротивления ρ_{xx} в исследованных образцах характерна для идеальных полупроводников [14]: в слабых магнитных полях наблюдается квадратичный рост ρ_{xx} , а при полях выше 7 Тл ρ_{xx} стремится к насыщению. В [5] в рамках общепринятой 6-эллипсоидной модели зонной структуры Bi_2Te_3 Дреббла–Вольфа [15] получены формулы, описывающие зависимость поперечного удельного сопротивления ρ_{xx} от индукции магнитного поля B . С учетом того, что магнитное поле направлено перпендикулярно слоям, т. е. вдоль оси C_3 , и при сильном вырождении газа носителей заряда, согласно [5],

$$\frac{\rho_{xx}(B)}{\rho_0} = \frac{1 + (R_0\sigma_0 B)^2 / f_{\parallel}}{1 + (R_0\sigma_0 B)^2}. \quad (3)$$

Здесь ρ_0 и σ_0 — значения удельного сопротивления и проводимости при $B = 0$, $R_0 = \rho_{123}$ при $B \rightarrow 0$, а f_{\parallel} — холл-фактор, обусловленный анизотропией эффективных масс и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей. Для удобства (3) можно переписать как

$$\frac{B^2}{(\Delta\rho/\rho_0)} = \frac{1}{[(1/f_{\parallel}) - 1](R_0\sigma_0)^2} + \frac{1}{[(1/f_{\parallel}) - 1]} B^2. \quad (4)$$

На рис. 4 приведены экспериментально определенные магнитополевые зависимости поперечного сопротивления монокристаллов Bi_2Te_3 (кривая 1), $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ (кривая 2), $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$ (кривая 3). Очевидно, что зависимости спрямляются в координатах $\frac{B^2}{(\Delta\rho/\rho_0)}$ — B^2 , что позволяет из (4) определить сначала по тангенсу наклона прямой f_{\parallel} , а затем из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, и холловскую подвижность $\mu_H = R_0\sigma_0$. Определенные в координатах рис. 4 тангенсы угла наклона прямых и отрезки, отсекаемые на оси ординат, примерно составляют: Bi_2Te_3 — 0.58 и 8 Тл², $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ — 0.45 и 6.5 Тл², $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$ — 0.56 и 50 Тл², $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$ — 0.82 и 10.5 Тл². Соответственно значения холл-фактора и холловской подвижности таковы: в Bi_2Te_3 $f_{\parallel} = 0.37$ и $\mu_H \approx 2700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ $f_{\parallel} = 0.31$ и $\mu_H \approx 2700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$ $f_{\parallel} = 0.36$

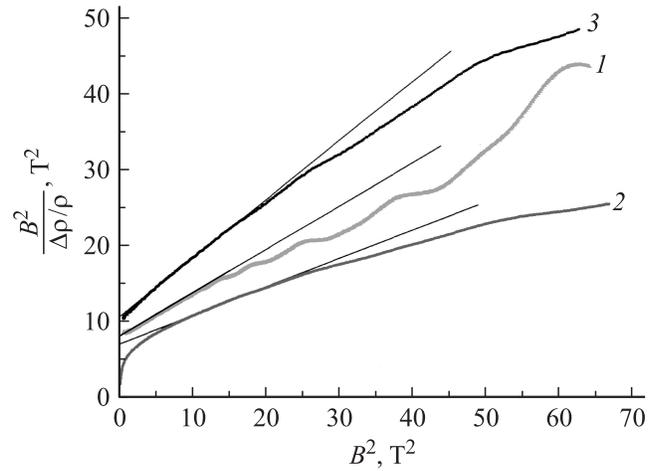


Рис. 4. Магнитополевая зависимость сопротивления: 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$, 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$.

и $\mu_H \approx 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$ $f_{\parallel} = 0.45$ и $\mu_H \approx 2800 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Как видно из приведенных результатов, величины холл-факторов оказываются в пределах 0.3–0.45, что находится в согласии с литературными данными [1,5]. Это свидетельствует об отсутствии заметного влияния примесей на зонные параметры дырок в Bi_2Te_3 . Высокая холловская подвижность дырок в исследованных соединениях ($\mu_H \geq 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$), слабо меняющаяся при переходе от одного состава к другому, свидетельствует о том, что рассеяние на примесях не является доминирующим. Однако при этом необходимо отметить явное падение величины холловской подвижности в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$, что согласуется также с данными исследований удельного сопротивления в 3.2.

3.4. Магнитосопротивление в области квантовых магнитных полей

При низких температурах в области высоких магнитных полей на магнитополевых зависимостях магнитосопротивления (рис. 4) наблюдаются осцилляции магнитосопротивления, обусловленные квантованием энергии носителей заряда в магнитном поле (осцилляции Шубникова–де-Гааза). Исследования магнитоосцилляционных эффектов удобны тем, что ряд характерных для эффекта Шубникова–де-Гааза величин однозначно зависят только от формы изоэнергетических поверхностей в пространстве обратной решетки и не чувствительны к механизму рассеяния. Осциллирующая часть магнитосопротивления приведена на рис. 5 (кривая 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , кривая 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$). Хорошо заметно, что осцилляции периодичны в обратном магнитном поле. Поскольку при ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 все 6 эллипсоидов поверхности Ферми расположены симметрично и имеют одинаковое экстремальное сечение плоскостью, перпендикулярной магнитному полю, наблюдаются осцилляции одного периода.

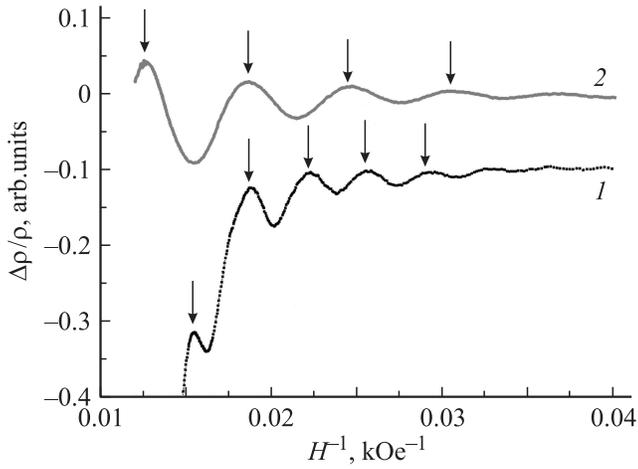


Рис. 5. Осциллирующая часть магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$, построенная в обратном магнитном поле для двух образцов: 1 — нелегированный Bi_2Te_3 , 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$.

Из периода P осцилляций магнитосопротивления можно оценить независимым способом концентрацию носителей заряда. Как известно, в общем случае для замкнутой поверхности Ферми произвольной формы период осцилляций определяется выражением [16]

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c S_F}, \quad (5)$$

где S_F — экстремальная площадь сечения поверхности Ферми $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$ плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля \mathbf{H} .

В рамках 6-эллипсоидной модели Дреббла–Вольфа для эллипсоида, центрированного на плоскости отражения, отнесенного к центру зоны, зависимость энергии от волнового вектора $\varepsilon(\mathbf{k})$ запишется как

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i,j} \alpha_{ij} k_i k_j, \quad (6)$$

где α_{ij} — компоненты тензора обратной эффективной массы, $\alpha_{ij} = m_0/m_{ij}$, m_0 — масса свободного электрона, ось k_1 перпендикулярна плоскости отражения, ось k_2 параллельна кристаллографической оси C_1 , а ось k_3 направлена вдоль тригональной оси C_3 . Тогда период осцилляций [17] есть

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m_0 c \varepsilon_F} [(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) \cos^2 \alpha + \alpha_{11}\alpha_{33} \cos^2 \beta + \alpha_{11}\alpha_{22} \cos^2 \gamma + 2\alpha_{11}\alpha_{23} \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}. \quad (7)$$

В случае, если магнитное поле направлено вдоль тригональной оси C_3 (т.е. для Bi_2Te_3 перпендикулярно слоям), $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 0$ и из (7) следует, что период осцилляций равен

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m_0 c \varepsilon_F} \sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}}. \quad (8)$$

Для 6-эллипсоидной модели с квадратичным законом дисперсии энергия уровня Ферми равна [18,19]

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(3\pi^2 \frac{p}{K_e}\right)^{2/3}. \quad (9)$$

Здесь p — полная концентрация дырок, K_e — число эллипсоидов, а

$$m^* = \frac{m_0}{\sqrt[3]{\alpha_{11}(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2)}}. \quad (10)$$

Таким образом, окончательно период осцилляций равен

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2e\sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}}}{c\hbar(3\pi^2 p/K_e)^{2/3} \sqrt[3]{\alpha_{11}(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2)}}. \quad (11)$$

В наших исследованиях магнитосопротивления наиболее отчетливые осцилляции наблюдались в нелегированных образцах Bi_2Te_3 , а также в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ (рис. 5). В образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu},\text{In})$ осцилляции проявляются слабее, а в $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{V})$ не наблюдались вообще. По-видимому, в образцах, легированных бором, уширение уровней Ландау из-за столкновений носителей заряда с дефектами настолько значительно, что условие $\omega_c \tau \gg 1$ (ω_c — циклотронная частота, τ — время релаксации) не выполняется. Как видно из рис. 5, период осцилляций в нелегированных образцах Bi_2Te_3 меньше, чем в легированных медью ($3.4 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-6} \text{ Э}^{-1}$ соответственно). В образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu},\text{In})$ период осцилляций $5 \cdot 10^{-6} \text{ Э}^{-1}$. Таким образом, согласно (11), можно заключить, что концентрация носителей заряда в нелегированных образцах Bi_2Te_3 выше, чем в легированных медью. Действительно, полагая в (11) компоненты тензора обратной эффективной массы равными $\alpha_{11} = 2.80$, $\alpha_{22} = 20.8$, $\alpha_{33} = 4.65$ и $\alpha_{13} = -1.05$ [20], находим концентрацию носителей заряда. Концентрация дырок в нелегированных образцах Bi_2Te_3 $p \approx 6.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ $p \approx 2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu},\text{In})$ $p \approx 3.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Эти результаты находятся в соответствии с результатами исследований удельного сопротивления, приведенными в п. 3.2.

Для расчета энергетического положения уровня Ферми ε_F в монокристаллах Bi_2Te_3 в [21,22] получена полуэмпирическая формула

$$\varepsilon_F = \left[\frac{\Delta m_c / m_0}{a(b + \Delta m_c / m_0)^{5/2}} \right]^{2/5}. \quad (12)$$

Здесь $a = 2.97 \cdot 10^{-3} \text{ мЭВ}^{-5/2}$, $b = m_c(0)/m_0 = 0.08$, $\Delta m_c = m_c(\varepsilon_F) - m_c(0)$. Авторами [21,22] также приведены зависимости циклотронной массы m_c от площади экстремального сечения поверхности Ферми: $m_c/m_0 = f(S_F)$. Экстремальную площадь S_F сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной

Параметры исследованных образцов при температуре $T \approx 5 \text{ К}$

Образец	$\rho_{\text{Sh-H}}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$\rho_{\text{H}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu_{\text{H}}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\mu_{\text{MR}}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\rho_{\text{par}}, 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\rho_{\text{per}}, 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$\alpha = \rho_{\text{per}}/\rho_{\text{par}}$
Bi_2Te_3	6.6	2	5000	2700	0.6	0.3	5
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$	3.5	0.5	4000	2700	3	1	3.5
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$	4	0.7	4400	2800	2	6	30
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{B})$	—	9.4	600	1000	1.2	2.4	20

направлению магнитного поля, можно оценить из (5): в нелегированных образцах Bi_2Te_3 $S_{\text{F}} \approx 26 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ $S_{\text{F}} \approx 16 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$ $S_{\text{F}} \approx 19 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Тогда соответствующие циклотронные массы равны $m_c/m_0 = 0.13, 0.095, 0.103$. Таким образом, получим, согласно (12), значение энергии Ферми в нелегированных образцах Bi_2Te_3 $\epsilon_{\text{F}} \approx 25.8 \text{ мэВ}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu})$ $\epsilon_{\text{F}} \approx 20 \text{ мэВ}$, в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Cu,In})$ $\epsilon_{\text{F}} \approx 22 \text{ мэВ}$.

4. Заключение

В таблице приведены значения концентраций носителей заряда, определенных из периода осцилляций Шубникова–де-Гааза ($\rho_{\text{Sh-H}}$) и эффекта Холла (ρ_{H}), холловской подвижности (μ_{H}) и подвижности (μ_{MR}), определенной из полевой зависимости магнитосопротивления, а также абсолютные величины удельных сопротивлений в плоскости слоев (ρ_{par}) и в перпендикулярном направлении (ρ_{per}), анизотропии проводимости $\alpha = \rho_{\text{per}}/\rho_{\text{par}}$ исследованных соединений при температуре $T \approx 5 \text{ К}$. Из таблицы следует, что концентрация дырок, определенная из эффекта Холла, значительно отличается от концентрации носителей заряда, вычисленной из периода осцилляций Шубникова–де-Гааза, в сильных магнитных полях в предположении 6-эллипсоидной модели зонной структуры. Возможно, это свидетельствует в пользу существования в валентной зоне дополнительной подзоны с большой эффективной массой, расположенной чуть ниже потолка валентной зоны. Энергия дырок в этой зоне не квантуется, и эта зона не дает вклада в период квантовых осцилляций, тогда как в эффект Холла вносят вклад обе зоны. Авторы [23], исследуя образцы $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, объясняли подобное несоответствие наличием дополнительной подзоны с большой эффективной массой дырок, $\sim 2.4m_0$, расположенной ниже верхней подзоны на $\sim 20 \text{ мэВ}$. Данные таблицы указывают на то, что, несмотря на существенные концентрации вводимых примесей меди и индия, подвижность дырок была достаточно высока и мало различалась от образца к образцу. Это свидетельствует о том, что рассеяние дырок на этих примесях не является доминирующим. Заметное отличие наблюдается для образцов Bi_2Te_3 , легированных бором. По-видимому, атомы бора со значительно меньшим радиусом (так же как и при легировании атомами с большим радиусом) при

замещении атомов висмута существенно деформируют кристаллическую решетку. Это приводит к возрастанию рассеяния на таких дефектах решетки и в результате к уменьшению подвижности носителей.

К сожалению, при исследованиях легированных материалов трудно привести достоверную зависимость полученных данных от концентрации вводимых примесей вследствие неконтролируемых потерь в технологическом процессе, адсорбции примеси стенками ампулы, неравномерного распределения примеси по длине слитка при направленной кристаллизации, выделения на дислокациях и границах блоков и др.

Авторы благодарны коллективу лаборатории электронной кинетики Института физики твердого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ, **38** (10), 2998 (1996).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40** (8), 1428 (1998).
- [4] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТП, **34** (4), 389 (2000).
- [5] Р. Лайхо, С.А. Немов, А.В. Лашкул, Э. Лахдеранта, Т.Е. Свечникова, Д.С. Дворник. ФТП, **41** (5), 565 (2007).
- [6] Н.П. Степанов, С.А. Немов, М.К. Житинская, Т.Е. Свечникова. ФТП, **41** (7), 808 (2007).
- [7] P. Schnabel. Zeits. Angew. Phys., **22** (2), 136 (1967).
- [8] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ, **28** (3), 899 (1986).
- [9] К.Ш. Кахраманов, Р.М. Рошаль, Л.Н. Алиева, М.И. Касимов. Неорг. матер., **24** (12), 1954 (1988).
- [10] Б.А. Ефимова, И.Я. Коренблит, В.И. Новиков, А.Г. Остроумов. ФТТ, **3** (9), 2746 (1961).
- [11] R.T. Delves, A.E. Bowley, D.W. Haselden, H.J. Goldsmid. Proc. Phys. Soc., **78**, 838 (1961).
- [12] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншрайбер. Письма ЖЭТФ, **47** (10), 498 (1988).
- [13] Ф.Н. Абдуллаев, Т.Г. Керимова, Г.Д. Султанов, Н.А. Абдуллаев. ФТТ, **48** (10), 1744 (2006).
- [14] Б.М. Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1970).
- [15] J.R. Drabble, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc., **69**, 1101 (1956).
- [16] И.М. Лифшиц, А.М. Косевич. ЖЭТФ, **29** (6), 730 (1955).

- [17] V.A. Kulbachinskii, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pylrya. Phys. Status Solidi B, **169**, 157 (1992).
- [18] P.B. Парфеньев, В.В. Сологуб, Б.М. Гольцман. ФТТ, **10** (10), 3087 (1968).
- [19] B. Schroder, A. von Middendorf, H. Kohler, G. Landwehr. Phys. Status Solidi B, **59**, 561 (1973).
- [20] L.R. Testardi, P.I. Stiles, E. Burshtein. Sol. St. Commun., **1**, 28 (1963).
- [21] H. Kohler. Phys. Status Solidi B, **74**, 591 (1976).
- [22] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, P. Lostak, J. Horak. Phys. Status Solidi B, **50** (23), 16 921 (1994).
- [23] В.В. Сологуб, А.Д. Голецкая, Р.В. Парфеньев. ФТТ, **14** (3), 915 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

Anisotropy of conductivity in doped monocrystals Bi_2Te_3

N.A. Abdullayev, S.Sh. Kakhramanov, T.G. Kerimova,
K.M. Mustafayeva, S.A. Nemov⁺

Institute of Physics, National Academy
of Sciences of Azerbaijan,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

⁺ Saint-Petersburg State Polytechnical University,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Temperature dependence (temperature range $T = 0.5\text{--}300\text{ K}$) of the resistivity in the plane of layers and in the direction perpendicular to layers, also galvanomagnetic effects have been investigated in undoped and doped single crystals Bi_2Te_3 (magnetic fields $H < 80\text{ kOe}$, $T = 0.5\text{--}4.2\text{ K}$). It was shown that while having doped Bi_2Te_3 with III group atoms (indium and boron), anisotropy of conductivity increased mainly due to rise resistivity perpendicular to layers. It allowed to suggest that impurity atoms took seats mainly into Van-der-Waals gaps between layers. It was revealed that under doping Bi_2Te_3 with indium and boron temperature dependence of mobility dropped that indicated the rise of the role of carries scattering processes on defects. There have been estimated values of charge carrier concentration and mobility, also Hall-factor due to the anisotropy of effective masses and ellipsoid orientation with respect to crystallographic axis, extreme sectional areas of Fermi surface by the plane perpendicular to magnetic field direction and Fermi energy.