

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$**

**К.М.МУСТАФАЕВА, С.Ш.КАХРАМАНОВ, Т.Г.КЕРИМОВА,
Н.А.АБДУЛЛАЕВ**

*Институт физики НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, пр. Джавида, 33*

Исследованы электропроводность, эффект Холла и магнитосопротивление в монокристаллах твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ в диапазоне магнитных полей $H \sim 0 \div 80$ кЭ и температур $T = 5 \div 300$ К. Показано, что в твёрдом растворе $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ анизотропия проводимости выше, главным образом, за счёт увеличения удельного сопротивления в направлении перпендикулярном слоям. Это позволяет предположить, что при замещении атомов *Bi* часть атомов *Sb* внедряется в ван-дер-ваальсовы щели между слоями в виде дефектов. Определены степени температурных зависимостей подвижности в плоскости слоёв и перпендикулярно им. Ослабление температурных зависимостей подвижностей в твёрдых растворах свидетельствует о повышении роли в механизмах рассеяния процессов рассеяния носителей на дефектах. Показано, что подвижность носителей заряда, определённая из измерений электропроводности и эффекта Холла, хорошо согласуется с величиной подвижности, оцененной из измерений магнитосопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

Твёрдые растворы на основе соединений группы $A_2^V B_3^{VI}$ нашли широкое практическое применение в качестве одного из компонентов высокоэффективных термоэлектрических преобразователей [1]. В последнее время интерес к этим кристаллам усилился в связи с перспективами расширения диапазона рабочих температур таких материалов и повышения их термоэлектрической эффективности [2-6]. Увеличение подвижности носителей заряда является одним из путей повышения термоэлектрической эффективности. В настоящей работе представлены результаты исследований гальваномагнитных эффектов в слоистых монокристаллах твёрдых растворах $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$.

Монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$, как и монокристаллы группы $A_2^V B_3^{VI}$, обладают ромбоэдрической структурой и относятся к кристаллам с пространственной группой D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) [1]. Они принадлежат большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, слои в которых перпендикулярны оси симметрии третьего порядка.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы твёрдых растворов $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ выращивались методом Бриджмена и вертикальной направленной кристаллизацией из компонентов со стехиометрическим соотношением. Зоннонаправленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/час. Рентгенструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Монокристаллы $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ при синтезе из расплава стехиометрического состава характеризуется наличием значительного количества собственных точечных дефектов структуры. Выяснено,

что в (Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05} эти дефекты обусловлены расположением атомов Bi в междоузлиях и ведут себя как доноры, и потому монокристаллы (Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05} имеют всегда n -тип проводимости. А в (Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05} энергетически более выгодно образование антиструктурных дефектов, обусловленных переходом атомов Bi и Sb в положения атомов Te , ведущих себя как акцепторы, а потому монокристаллы (Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05} имеют всегда p -тип проводимости.

Исследования проводились в интервале температур $5 \div 300\text{K}$ и магнитных полях вплоть до 8Tл . При гальваномагнитных исследованиях образец помещался в центр сверхпроводящего соленоида. Образцы для исследований получались из монокристаллических слитков простым скалыванием вдоль поверхности, содержащей плоскость слоя. Образцы приготавливались в форме прямоугольных пластин толщинами $0,2 \div 0,8\text{мм}$. Измерения проводились по селективной методике на переменном токе частотой 20Гц , величина тока не превышала 1мА . Ток при гальваномагнитных исследованиях направлялся в плоскости слоя, а магнитное поле, как правило, было направлено перпендикулярно плоскости слоя.

Абсолютные значения удельного сопротивления в плоскости слоёв (ρ_{par}) и перпендикулярно слоям (ρ_{per}) определялись усовершенствованным четырёхзондовым 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.

ТЕОРИЯ

В [5] в рамках общепринятой шестиэллипсоидной модели зонной структуры Bi_2Te_3 Дреббла-Вольфа [8] получены формулы, описывающие зависимость поперечного удельного сопротивления ρ_{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 [5]

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

здесь ρ_0 и σ_0 - значения удельного сопротивления и проводимости при $B=0$, а $R_0 = \rho_{123}$ при $B \rightarrow 0$, а f_{II} - холл-фактор, обусловленный анизотропией эффективных масс и ориентацией эллипсоидов относительно кристаллографических осей. Для удобства (1) можно переписать как

$$\frac{B^2}{(\Delta\rho/\rho_0)} = \frac{1}{\left(\frac{1}{f_{II}} - 1\right)(R_0\sigma_0)^2} + \frac{1}{\left(\frac{1}{f_{II}} - 1\right)} B^2. \quad (2)$$

Из зависимости (2), построенной в координатах $\frac{B^2}{(\Delta\rho/\rho_0)}(B^2)$, можно определить по тангенсу угла наклона прямой сначала f_{II} , а затем из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат и холловскую подвижность $\mu_H = R_0\sigma_0$.

На Рис.1 и Рис.2 приведены рассчитанные температурные зависимости абсолютных значений удельных сопротивлений в плоскости слоёв ρ_{par} и перпендикулярно слоям ρ_{per} в монокристаллах Bi_2Te_3 (кривая 1), $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ (кривая 2) и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ (кривая 3). Поскольку концентрация носителей заряда в образцах с температурой практически не менялась, то всё изменение сопротивления с температурой обусловлено изменением подвижности носителей заряда.

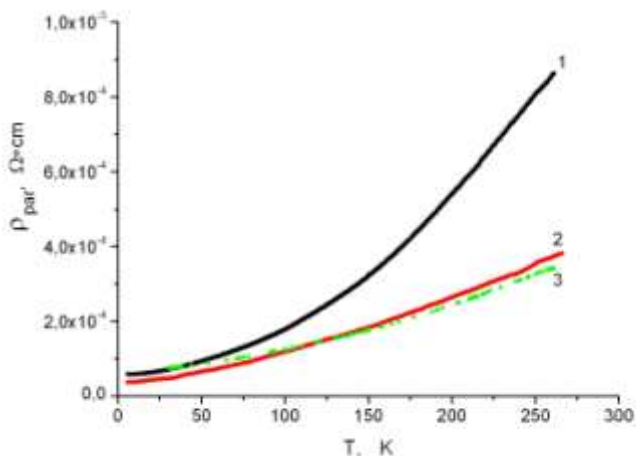


Рис.1.

Температурные зависимости удельного сопротивления в плоскости слоёв ρ_{par} в области температур $5K < T < 300K$ монокристаллов Bi_2Te_3 (кривая 1), $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ (кривая 2) и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ (кривая 3).

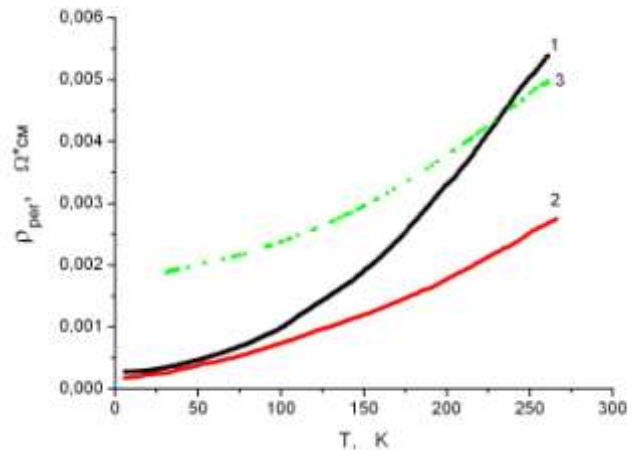


Рис.2.

Температурные зависимости удельного сопротивления перпендикулярно слоям ρ_{per} в области температур $5K < T < 300K$ монокристаллов Bi_2Te_3 (кривая 1), $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ (кривая 2) и $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ (кривая 3).

Из анализа температурных зависимостей удельного сопротивления образцов следует:

1. Для всех образцов характерен “металлический” ход температурной зависимости сопротивления: с понижением температуры сопротивление падает, а при низких температурах – выходит на плато.
2. Наиболее сильная температурная зависимость удельного сопротивления как в плоскости слоёв, так и в направлении перпендикулярном слоям $\rho(300K) / \rho(5K)$ наблюдается в образцах Bi_2Te_3 .
3. Остаточное сопротивление при температуре $\sim 5K$ в направлении перпендикулярном слоям в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Sb_2Te_3)_{0,05}$ почти на порядок больше, чем в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ и Bi_2Te_3 , в то время как в плоскости слоёв у всех трёх соединений величины остаточных сопротивлений практически одинаковы.
4. В области температур $100K < T < 300K$ в монокристаллах Bi_2Te_3 подвижность в плоскости слоёв с температурой меняется как $\mu_{||}(T) \sim T^{-1,8}$, а в перпендикулярном направлении - $\mu_{\perp}(T) \sim T^{-1,8}$. В $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ соответственно в плоскости слоёв $\mu_{||}(T) \sim T^{-1,25}$, а в перпендикулярном

направлении - $\mu_{\perp}(T) \sim T^{-1,44}$, а в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ в плоскости слоёв $\mu_{\parallel}(T) \sim T^{-1,2}$, а в перпендикулярном направлении - $\mu_{\perp}(T) \sim T^{-0,95}$.

“Металлический” ход температурной зависимости сопротивления в твёрдых растворах, как и в Bi_2Te_3 [1], обусловлен тем, что большое количество локальных уровней в запрещённой зоне, создаваемых точечными дефектами, приводит к образованию широкой примесной зоны, по которой осуществляется проводимость. Сказанное подтверждается исходными высокими концентрациями примесных носителей заряда, определённых из холловских измерений. Например, в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ концентрация электронов была примерно $n=6 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Тогда, из соотношения $\mu_{\parallel} = (en\rho_{\parallel})^{-1}$ подвижности носителей заряда в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ при температуре $T=5\text{K}$ равны в плоскости слоёв $\mu_{\parallel} \sim 2700 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{c}$, а перпендикулярно слоям $\mu_{\perp} \sim 560 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{c}$, при температуре $T=300\text{K}$ эти величины соответственно равны $\mu_{\parallel} \sim 260 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{c}$ и $\mu_{\perp} \sim 36 \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{c}$.

Ослабление температурной зависимости удельного сопротивления, а следовательно и подвижности, по-видимому, обусловлено увеличением роли примесного рассеяния в монокристаллах твёрдых растворов.

Большая величина остаточного сопротивления при температуре $\sim 5\text{K}$ в направлении перпендикулярном слоям в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ в сравнении с $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и Bi_2Te_3 при одинаковой величине остаточных сопротивлений в плоскости слоёв, обусловлена, вероятно, тем, что при замещении часть атомов Sb внедряется в промежутки между слоями из-за плотной упаковки атомов внутри слоёв-квинтетов. Такие дефекты, практически не влияя на перенос заряда в плоскости слоёв, сильно ограничивают проводимость в направлении перпендикулярном слоям. Это приводит к большой величине анизотропии электропроводности в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ (Рис.3). Практически равная анизотропии электропроводности в $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ и Bi_2Te_3 (Рис.3) при разных ρ_{par} и ρ_{per} обусловлена разной концентрацией носителей заряда.

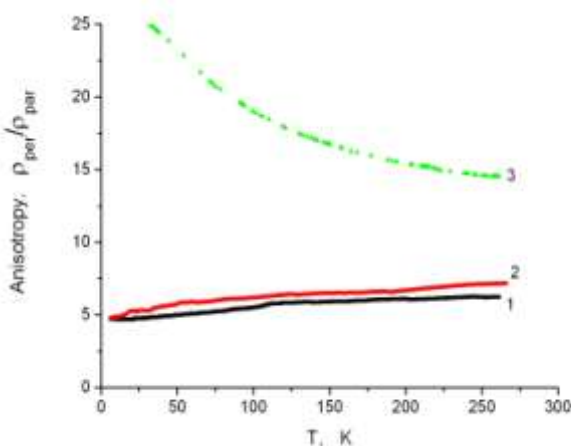


Рис.3.

Температурные зависимости анизотропии удельных сопротивлений в области температур $5\text{K} < T < 300\text{K}$ монокристаллов Bi_2Te_3 (кривая 1), $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ (кривая 2) и $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ (кривая 3).

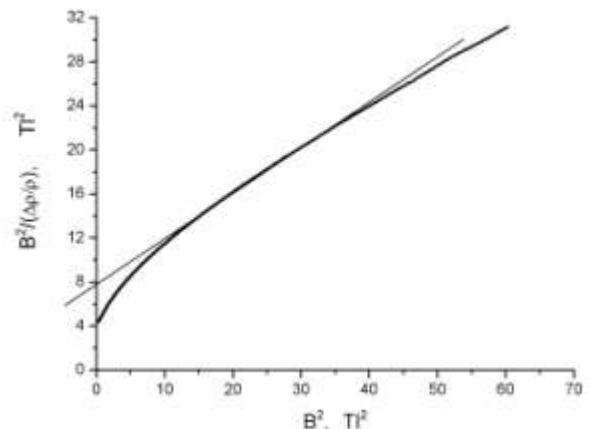


Рис.4.

Магнитопольевые ($H \approx 0 \div 80 \text{кЭ}$) зависимости сопротивления $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ при температуре $T=5\text{K}$.

На Рис.4 приведены экспериментально определённые магнитополые зависимости поперечного сопротивления монокристаллов $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ в координатах $\frac{B^2}{(\Delta\rho/\rho_0)}(B^2)$ при температуре $T=5K$. Определим по тангенсу угла наклона касательной сначала f_H по формуле (2), а затем из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат и холловскую подвижность $\mu_H = R_0\sigma_0$. Определённые из Рис.4 тангенсы угла наклона прямой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, примерно равны в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ (0,42 и $7,8Tл^2$). Соответственно значения холл-фактора f_H и холловской подвижности μ_H примерно равны в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ $f_H = 0,3$ и $\mu_H \approx 2300см^2 / B \cdot сек$. Как видно, величина холл-фактора находится в согласии с литературными данными [1,5], что свидетельствует об отсутствии заметного влияния твёрдого раствора на зонные параметры. Холловская подвижность электронов в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$, определённая из исследований магнитосопротивления, хорошо согласуется с величиной подвижности, вычисленной из измерений электропроводности и эффекта Холла при температуре $T=5K$. Высокое значение подвижности электронов в $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ делает эти соединения перспективными для использования в качестве одного из компонентов высокоэффективных термоэлектрических преобразователей.

Авторы благодарят коллектив Лаборатории электронной кинетики Института физики твёрдого тела РАН за предоставление возможности проведения низкотемпературных исследований.

1. Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* , Наука, М., (1972).
2. Г.Т.Алексеева, П.П.Константинов, В.А.Кутасов, Л.Н.Лукьянова, Ю.И.Равич, *ФТП*, **38** (1996) 2998.
3. М.К.Житинская, С.А.Немов, Л.Д.Иванова, *ФТП*, **44** (2002) 41.
4. В.А.Кутасов, Л.Н.Лукьянова, П.П.Константинов, *ФТП*, **34** (2000) 389.
5. Р.Лайхо, С.А.Немов, А.В.Лашкул, Э.Лахдеранта, Т.Е.Свечникова, Д.С.Дворник, *ФТП*, **41** (2007) 565 .
6. Н.П.Степанов, С.А.Немов, М.К.Житинская, Т.Е.Свечникова, *ФТП*, **41** (2007) 808.
7. P.Schnabel, *Zeits. Angew. Phys.*, **22** (1967)136); Ф.Н.Абдуллаев, Т.Г.Керимова, Н.А.Абдуллаев, *Transactions of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **25** (5) (2005) 83.
8. J.R.Drabble, R.Wolfe, *Proc. Phys. Soc.*, **69** (1956) 1101.

**(Bi₂Te₃)_{0,95}(Bi₂Se₃)_{0,05} və (Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} BƏRK MƏHLULLARIN ELEKTRİK VƏ
QALVANOMAQNİT XASSƏLƏRİ**

K.M.MUSTAFAYEVA, S.Ş.QƏHRƏMANOV, T.H.KƏRİMOVA, N.A.ABDULLAYEV

(Bi₂Te₃)_{0,95}(Bi₂Se₃)_{0,05} və (Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} bərk məhlullarının monokristallarında H~0÷80 kE maqnit sahəsi diapazonunda və T= 5÷300 K temperatur intervalında elektrikkeçiricilik, Holl effekti və maqnitmüqaviməti tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, (Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} bərk məhlulunda keçiriciliyin anizotropiyası laylara perpendikulyar istiqamətdə xüsusi müqavimətin artması hesabına böyük qiymət alır. Bu onu etimallı etməyə əsas verir ki, Bi atomlarını Sb atomları ilə əvəz edərkən Sb atomlarının bir hissəsi laylar arasına defekt qismində daxil olurlar. Eləcə də laylar boyunca və laylara perpendikulyar istiqamətdə yüyrüklüyün temperatur asılılığının dərəcəsi təyin edilmişdir. Bərk məhlullarda yüyrüklüyün temperatur asılılığının zəifləməsi səpilmə mexanizmlərində yükdaşıyıcıların defektlərdən səpilmə prosesinin rolunun artmasını təsdiq edir. Göstərilmişdir ki, yükdaşıyıcıların yüyrüklüyünün elektrikkeçiriciliyin və Holl effektinin ölçülməsindən alınan qiymətləri, maqnitmüqavimətinin ölçülməsindən alınan qiymətləri ilə yaxşı uzlaşır.

**ELEKTRICAL AND GALVANOMAGNETIC PROPERTIES OF (Bi₂Te₃)_{0,95}(Bi₂Se₃)_{0,05} AND
(Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} SOLID SOLUTIONS**

K.M.MUSTAFAYEVA, S.S.GAHRANANOV, T.G.KERIMOVA, N.A.ABDULLAYEV

Electroconductivity, Hall effect and magnetoresistivity in monocrystals of (Bi₂Te₃)_{0,95}(Bi₂Se₃)_{0,05} and (Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} solid solutions in at the magnetic field interval of H~0÷80kE and at T=5÷300K have been investigated. It was shown the anisotropy of conductivity was strongly in (Bi₂Te₃)_{0,95}(Sb₂Te₃)_{0,05} solid solutions, mainly due to increase of resistivity in the direction of perpendicular to layers. It has been allowed us to suppose that while substitution of Bi atoms, part of Sb atoms take root into cracks between the layers as the defects.

The degree of temperature dependence of mobility along and perpendicular the layer plane have been determined. The temperature dependences fall off in solid solutions that has indicated the rise of the role of carriers scattering processes on defects. It was shown that the mobility of charge carriers, determined by electroconduction and Hall effect measurements have been in good agreement with the mobility magnitude determined by magnetic resistivity measurements.

Редактор: Дж. Абдинов