

©1995

ЭФФЕКТ ШУБНИКОВА-ДЕ ГАЗА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$

В.А.Кульбачинский, А.Н.Чайка, Э.М.Дашевский, П.Лостак, Я.Хорак

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 2 ноября 1994 г.)

Исследованы эффект Холла и эффект Шубникова-де Гааза в твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ с $0 \leq x \leq 0.4$ p -типа при изменении концентрации дырок от $2 \cdot 10^{20}$ до $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в интервале температур $1.5 < T < 300 \text{ K}$ в магнитных полях до 35 Т. Увеличение содержания индия в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ уменьшает концентрацию дырок и их подвижность, не изменяя зонной структуры, которая для верхней валентной зоны соответствует шестиэллипсоидной модели. Сравнение данных эффектов Холла и Шубникова-де Гааза показывает, что вторая валентная зона расположена на 25 meV ниже верхней валентной зоны и в указанном интервале концентраций дырок заполнена.

Твердые растворы на основе Sb_2Te_3 применяются в качестве p -ветвей термоэлементов и термохолодильников [1]. Они принадлежат к группе соединений $\text{A}_2\text{V}_3\text{VI}$ с ромбоэдрической решеткой типа тетрадимита (пространственная группа симметрии D_{3d}^5). Монокристаллы Sb_2Te_3 могут считаться типичными представителями систем с антиструктурными дефектами. Наличие таких дефектов следует из корреляции между физическими параметрами и сверхстехиометрическим содержанием сурьмы [2]. В связи с большим числом дефектов монокристаллы Sb_2Te_3 всегда имеют p -тип проводимости и концентрацию дырок до 10^{20} cm^{-3} . Введение соответствующих примесей может изменять поляризацию связей и подавлять концентрацию дырок. Замещение Sb элементами I, II или III групп не приводит к уменьшению концентрации дырок [3]. Уменьшения концентрации дырок в Sb_2Te_3 можно достичь, подавляя причину возникновения антиструктурных дефектов, т.е. слабую поляризацию связи Sb-Te. Увеличение поляризации этой связи подавляет образование антиструктурных дефектов Sb, что достигается введением In [4].

Исследованию валентной зоны Sb_2Te_3 и аналогичных смешанных кристаллов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ посвящено большое число работ [5-12]. Считаются установленными справедливость модели Дрabbла-Вольфа шестиэллипсоидной поверхности Ферми для верхней валентной зоны и наличие второй зоны ниже по энергии (см. [1]). В твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ исследовались оптические свойства, параметры решетки и концентрация носителей при комнатной температуре [3,10-12].

В настоящей работе исследовались проводимость в диапазоне температур $4.2 < T < 300$ К, эффект Холла и эффект Шубникова-де Гааза при температурах жидкого гелия в твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ при $0 < x < 0.4$ в магнитных полях до 35 Т.

1. Образцы

Монокристаллы $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ были выращены из предварительно подготовленных поликристаллов $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, которые в свою очередь были синтезированы из элементов Sb, Te, In чистотой 99.999% при 730°C за 48 часов. Направленный рост осуществлялся модифицированным методом Бриджмена со скоростью 1.2 mm/h. Выращенные монокристаллы отжигались при 570°C и освобождались от ампулы. Ось *C* всегда была перпендикулярна направлению движения в печи. Первоначальная концентрация In определялась по загрузке в ампулу и уточнялась микрондовым анализом. Некоторые параметры образцов показаны в таблице. Из слитков вырезались образцы размером $0.8 \times 0.8 \times 5$ mm, к которым подпаивались шесть контактов (два токовых и четыре потенциальных). Ток направлялся по бинарной оси, магнитное поле **B** было параллельно тригональной оси. Для создания магнитного поля до 8 Т использовался сверхпроводящий соленоид, магнитное поле до 35 Т создавалось с помощью установки квазистационарных магнитных полей Амстердамского университета [13].

2. Результаты измерений

Коэффициент Холла R_H , холловские концентрации n_H , сечения поверхности Ферми *S* при направлении магнитного поля **B** || *C* (все сечения шести эллипсоидов в этой ориентации совпадают [5,7]), концентрации дырок n_{SDG} , определенные по эффекту Шубникова-де Гааза по шестиэллипсоидной модели (см. далее в разделе 3) и холловские подвижности $\mu = R_H\sigma$ приведены в таблице. Образцы 1-4 ничем не легиrowались и отличаются небольшими отклонениями содержания сурьмы,

Параметры исследованных образцов $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ при $T = 4.2$ К

№	Состав <i>x</i>	R_H , cm^3/C	<i>s</i> , Т	n_H , 10^{19}cm^{-3}	n_{SDG} , 10^{19}cm^{-3}	$R_H\sigma$, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
1	0	0.033	62	18.7	2.8	900
2	0	0.04	57	15.5	2.5	1020
3	0	0.052	54	11.9	2.32	1440
4	0	0.062	52	10.0	2.2	1900
5	0.02	0.07	49	8.9	2.0	340
6	0.10	0.09	46	6.9	1.8	140
7	0.20	0.12	-	4.1	-	60
8	0.40	0.19	-	3.2	-	30

Примечание. R_H — коэффициент Холла; *S* — площадь совпадающих сечений всех эллипсоидов поверхности Ферми при **B** || *C*; n_H , n_{SDG} — концентрации дырок, измеренные соответственно по эффекту Холла и эффекту Шубникова-де Гааза, $R_H\sigma$ — холловская подвижность.

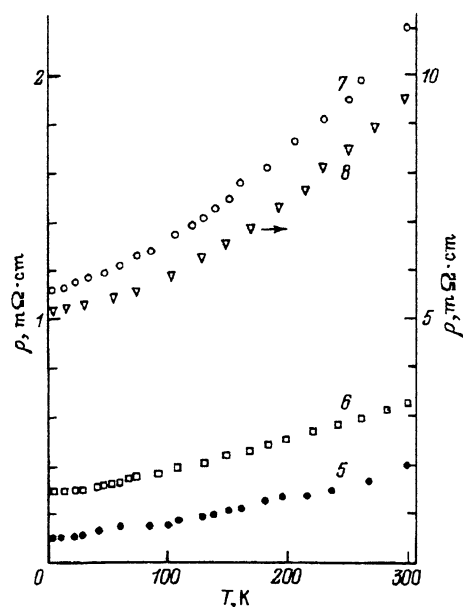


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления у образцов $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. Номера у кривых соответствуют таблице.

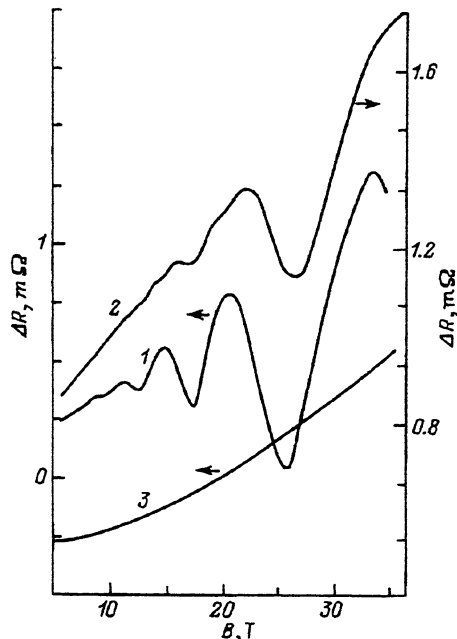


Рис. 2. Осцилляции Шубникова-де Гааза поперечного магнитосопротивления при $T = 4.2$ К и магнитном поле, направленном параллельно оси C , у образцов Sb_2Te_3 № 3 (1), $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ № 5 (2) и № 8 (3).

что и изменяет концентрацию дырок. Как видно из таблицы, добавление In в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ приводит к двум принципиальным результатам: с ростом x уменьшается концентрация носителей тока и драматически падает подвижность.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурных зависимостей сопротивления образцов 5–8. Сопротивление уменьшается с понижением температуры, а абсолютная величина сопротивления растет с увеличением содержания индия. Общее изменение сопротивления у $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ незначительно и существенно меньше, чем у Sb_2Te_3 при уменьшении температуры от 300 до 4.2 К. В логарифмических координатах зависимости не спрямляются, так что рассеяние носителей в этом температурном интервале, по-видимому, смешанное: на фонах, примесях и дефектах кристаллической решетки.

В исследованных образцах наблюдался эффект Шубникова-де Гааза. На рис. 2 приведены зависимости сопротивления от магнитного поля для некоторых образцов. При содержании индия более 0.2 не удается наблюдать осцилляции магнитосопротивления в магнитных полях до 40 Т. Коэффициент Холла во всех исследованных образцах не зависит от магнитного поля до 8 Т и от температуры до 150 К. При более высоких температурах он немного (на 10–15%) уменьшается.

3. Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, твердые растворы $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ исследованы в диапазоне концентраций дырок от $\approx 2 \cdot 10^{20}$ до $\approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для количественного сравнения результатов измерений эффекта Холла и эффекта Шубникова-де Гааза необходимо знать анизотропию поверхности Ферми, однако максимальные сечения поверхности Ферми в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ наблюдать не удается. Количественные оценки можно сделать, учитывая результаты работ [5,7]. Эллипсоидная непараболическая модель удовлетворительно описывает энергетический спектр Sb_2Te_3 . Закон дисперсии может быть записан в виде

$$E(k) = \hbar^2/2m_0 (\alpha_{11}k_1^2 + \alpha_{22}k_2^2 + \alpha_{33}k_3^2 + \alpha_{23}k_2k_3), \quad (1)$$

где компоненты тензора обратных эффективных масс α_{ij} зависят от энергии, а k_1, k_2, k_3 параллельны бинарной, бисекторной или тригональной осям кристалла соответственно. Угол наклона θ эллипсоида выражается через α_{ij} следующим образом:

$$\text{tg}(2\theta) = 2\alpha_{23}/(\alpha_{33} - \alpha_{22}), \quad (2)$$

а период осцилляций Шубникова-де Гааза $\Delta(1/B)$ связан с параметрами α_{ij} формулой

$$\Delta(1/B) = e\hbar/m_0 E_F \left[(\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) \cos^2 \alpha + \alpha_{11}\alpha_{33} \cos^2 \beta + \right. \\ \left. + \alpha_{11}\alpha_{22} \cos^2 \gamma - 2\alpha_{11}\alpha_{23} \cos \beta \cos \gamma \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где $\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma$ — косинусы углов между магнитным полем и осями 1, 2, 3. В твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, согласно исследованному нами эффекту Шубникова-де Гааза, поверхность Ферми может быть описана шестиэллипсоидной моделью с углом наклона эллипсоидов $\approx 50^\circ$. Поэтому для расчета концентраций дырок в верхней валентной зоне мы использовали (1)–(3). Расчет по формулам (1)–(3) с параметрами энергетического спектра, определенными в работе [7], показывает, что концентрации дырок, рассчитанные по эффекту Холла и по эффекту Шубникова-де Гааза, не совпадают, если считать, что анизотропия и углы наклона эллипсоидов поверхности Ферми не меняются в Sb_2Te_3 при изменении концентрации дырок. В противном случае для совпадения концентраций необходимо предположить существенную анизотропию поверхности Ферми и ее быстрое увеличение с ростом концентрации дырок, что противоречит экспериментальным результатам.

Во всех исследованных образцах при направлении магнитного поля вдоль тригональной оси наблюдались лишь монохроматические осцилляции от эллипсоидов верхней валентной зоны. Поскольку из целого ряда работ следует существование второго, более низкого по энергии, экстремума валентной зоны в исследованном интервале концентраций носителей, то можно сделать вывод о том, что эффективные массы в более низкой валентной зоне достаточно высокие и в исследованном интервале магнитных полей не наблюдается дополнительных

частот в эффекте Шубникова-де Гааза в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$. В то же время осцилляции Шубникова-де Гааза от верхней валентной зоны соответствуют шестиэллипсоидной поверхности Ферми, как и в Sb_2Te_3 . Таким образом, зонная структура твердых растворов $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ при увеличении содержания индия не претерпевает существенных изменений. Добавление индия немного увеличивает запрещенную зону в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ [10], что должно сказаться на непараболичности спектра. Однако в Sb_2Te_3 основной причиной непараболичности является наличие второго экстремума, согласно нашим оценкам, лежащего по энергии ниже на $\Delta E \approx 25 \text{ meV}$. Эта величина совпадает с полученной [7]. Значит, добавление индия не изменяет расстояния между двумя экстремумами валентной зоны.

Таким образом, в твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ индий подавляет образование антиструктурных дефектов сурьмы, ответственных за высокую концентрацию дырок, и приводит к уменьшению их концентрации и, следовательно, концентрации свободных носителей заряда — дырок.

Резкое уменьшение подвижности в твердых растворах $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, с нашей точки зрения, можно объяснить образованием большого числа незаряженных точечных дефектов, характерных для веществ типа In_2Te_3 и In_2Se_3 [14,15], которые, по-видимому, образуются в $\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ при увеличении концентрации индия.

Список литературы

- [1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.В. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М. (1972). 320 с.
- [2] Порецкая Л.В., Абрикосов Н.Х., Глазов В.М. ЖНХ 8, 1196 (1963).
- [3] Horak J., Lostak P., Benes L. Phil. Mag. 50, 6, 665 (1984).
- [4] Horak J., Sary Z., Lostak P., Pancir J. J. Phys. Chem. Sol. 49, 2, 191 (1988).
- [5] von Middendorf A., Dietrich K., Landwehr G. Solid State Commun. 13, 443 (1973).
- [6] Полоцкий М.П., Гудкин Т.С., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Збигнев И.В. ФТП 8, 1044 (1974).
- [7] Kohler H., Freudenberger A. Phys. Stat. Sol. (b) 195, 195 (1977).
- [8] Storder M., Langhammer H.T., Sobota H., Riedel V. Phys. Stat. Sol. (b) 104, 513 (1981).
- [9] Simon G., Eichler W. Phys. Stat. Sol. (b) 107, 201 (1981).
- [10] Lostak P., Novotny R., Kroutil J., Sary Z. Phys. Stat. Sol. (a) 104, 841 (1987).
- [11] Lostak P., Sary Z., Horak J., Pancir J. Phys. Stat. Sol. (a) 115, 87 (1989).
- [12] Kroutil J., Navratil J., Lostak P. Phys. Stat. Sol. (a) 131, k73 (1992).
- [13] Gersdorf R., de Boer F.R., Walfrat J.C., Muller F.A., Roeland L.W. High Field Magnetism / Ed. M. Date. Amsterdam (1983). P. 277.
- [14] Koshkin V.M., Gal'chinetskii L.P., Kulik V.N., Minkov B.I., Ulmanis U.A. Solid State Commun. 13, 1 (1973).
- [15] Micocci G., Tepore A., Rella R., Siciliano P. Phys. Stat. Sol. (a) 126, 437 (1991).