

УДК 537.9

**ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В Bi_2Se_3 И Sb_2Te_3 ,
ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПО ЭФФЕКТУ ШУБНИКОВА – ДЕ ГААЗА**

¹Кудряшов А.А., ¹Кытин В.Г., ¹Лунин Р.А., ¹Кульбачинский В.А., ²Banerjee A.

¹*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва,*

e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru;

²*University of Calcutta, Kolkata*

Исследован эффект Шубникова – де Гааза и эффект Холла в монокристаллах $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.01; 0.02; 0.04$) и $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0; 0.005; 0.015; 0.05$). По Фурье-спектрам осцилляций мы рассчитали подвижности носителей заряда и их изменение при легировании Тl в обоих типах материалов. Мы установили, что легирование Тl понижает концентрацию электронов в $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ и увеличивает их подвижность. В $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ и концентрация дырок и их подвижность уменьшается при легировании Тl. В $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ увеличение подвижности электронов указывает на уменьшение концентрации заряженных точечных дефектов при легировании таллием. В $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ концентрация заряженных точечных дефектов, ответственных за начальную высокую концентрацию дырок, понижается в связи с увеличением полярности связей в решетке при замещении сурьмы таллием.

Ключевые слова: Эффект Шубникова – де Гааза, подвижности электронов, легирование

**MOBILITY OF CHARGED CARRIER SIN Bi_2Se_3 AND Sb_2Te_3 CALCULATED
WITH DATA OF SHUBNIKOV – DE HAAS EFFECT**

¹Kulbachinskii V.A., ¹Kytin V.G., ¹Lunin R.A., ¹Kudryashov A.A., ²Banerjee A.

¹*M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: kulb@mig.phys.msu.ru;*

²*University of Calcutta, Kolkata*

Investigated the effect of Shubnikov – de Haas and Hall effect in monokristallakh $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.01; 0.02; 0.04$) and $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0; 0.005; 0.015; 0.05$). We calculated mobility of charged carriers and their changes under Tl-doping in the both types of materials. We found that Tl-doping decreased the electron concentration in $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ and increased their mobility. In $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ the both concentration of holes and their mobility decreased under Tl-doping. In $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ and increase of the electron mobility with Tl pointed out to the decrease of the concentration the charged point defects. In $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ the number of the charged point defects responsible to the initial high hole concentration decreased with Tl because the polarity of the bonds increased when Tl replaced Sb in the lattice.

Keywords: Shubnikov – de Haas effect, electron mobility, doping

Теллуриды и селениды висмута и сурьмы являются хорошими термоэлектриками при комнатной температуре, то есть обладают высокой электропроводностью σ , низкой теплопроводностью k , высоким значением коэффициента Зеебека S , что приводит к высоким значениям термоэлектрической эффективностью $Z = S^2\sigma/k$. Для получения материалов с высокими значениями Z необходимо исследовать влияние различных факторов, в том числе легирования, на перечисленные величины. Несмотря на интенсивные исследования как теллуридов так и селенидов висмута и сурьмы влияние легирования Тl на их электрофизические и термоэлектрические свойства практически не исследовалось. Есть всего несколько работ по влиянию легирования Тl на свойства Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 и $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ [1-5].

В данной работе мы исследовали влияние легирования таллием на полученные из эффекта Шубникова – де Гааза (ШдГ) подвижности носителей заряда монокристаллах $p-Sb_2Te_3$ и $n-Bi_2Se_3$.

Образцы

В работе исследованы легированные таллием монокристаллы $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ ($x = 0; 0.005; 0.015; 0.05$) и $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ ($x = 0, 0.01; 0.02; 0.04$), полученные методом Бриджмена. При измерениях эффекта Шубникова – де Гааза ток направлялся вдоль оси C_2 в базисной плоскости, магнитное поле было направлено перпендикулярно базисной плоскости вдоль оси C_3 . Измерения эффекта Шубникова – де Гааза проводилось в импульсных магнитных полях до 30-38 Тл при $T = 4.2$ К. Концентрация таллия приводится по загрузке при росте монокристаллов. Концентрации носителей тока и энергии Ферми определялись из данных эффекта ШдГ, по методике, описанной в [4,5]. Полученные значения следующие:

Bi_2Se_3	($n = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $E_F = 161,7$ мэВ),
$Bi_{1.99}Tl_{0.01}Se_3$	($2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 160,1 мэВ);
$Bi_{1.98}Tl_{0.02}Se_3$	($1,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 153,4 мэВ);
$Bi_{1.96}Tl_{0.04}Se_3$	($1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 140,3 мэВ).
Sb_2Te_3	($n = 2,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 97,1 мэВ);
$Sb_{1.995}Tl_{0.005}Te_3$	($2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 93,7 мэВ);

$\text{Sb}_{1.98}\text{Ti}_{0.015}\text{Te}_3$ ($2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 92,2 мэВ); $\text{Sb}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{Te}_3$ ($1,4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 61,1 мэВ). Как видно из данных концентрации электронов и дырок, а также энергия Ферми уменьшаются в $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и $p\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ при легировании теллурием.

Результаты исследования и их обсуждение

Для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Se}_3$ ($x = 0.01; 0.02; 0.04$) эффект Шубникова-де Гааза в сильных магнитных полях также исследовался при ориентации магнитного поля B вдоль оси C_3 . На рис. 1 приведены осцилляции ШдГ и эффект Холла для исследованных образцов, а на вставке их Фурье-спектры. Во всех образцах наблюдалась только одна частота, что соответствует одному эллипсоиду электронной поверхности Ферми легких электронов в Bi_2Se_3 . Из данных эксперимента по эффекту Шубникова-де-Гааза можно рассчитать концентрацию электронов и энергию Ферми, которые приведены в табл. 1. Методику расчета можно посмотреть в работах [4, 5]. Концентрация электронов и энергия Ферми убывают в Bi_2Se_3 при легировании Тl.

Осцилляции Шубникова-де Гааза для монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$ и их Фурье-спектры приведены на рис. 2. Все измерения были проведены для ориентации магнитного поля вдоль оси C_3 . В этом случае все сечения 6 эллипсоидов дырочной поверхности Ферми совпадают, и наблюдается только одна частота осцилляций F , что и видно в Фурье-преобразовании, приведенном на вставке рис. 2. Частота осцилляций уменьшается при увеличении легирования, что соответствует уменьшению концентрации

легких дырок. По Фурье-анализу найдены частоты осцилляций и определены концентрации легких дырок и энергии Ферми в исследованных образцах.

По эффекту Шубникова – де Гааза можно рассчитать подвижности носителей заряда и их изменения при легировании в $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Te}_3$. При определении подвижностей носителей заряда необходимо различать транспортные и квантовые времена релаксации [6, 7]. Транспортное время релаксации импульса электрона τ_t определяется средним временем между упругими актами рассеяния на примесях, существенно изменяющих направление импульса, и может быть записано в виде:

$$\frac{1}{\tau_t} = \int_0^\pi \sigma(\phi)(1 - \cos\phi) d\phi \quad (1)$$

где $\sigma(\phi)$ пропорционально вероятности рассеяния в единицу времени на угол ϕ . Квантовое время жизни (одночастичное время релаксации) получается при усреднении времени между любыми событиями рассеяния и дается выражением:

$$\frac{1}{\tau_q} = \int_0^\pi \sigma(\phi) d\phi \quad (2)$$

Из-за множителя $(1 - \cos\phi)$ в выражении для τ_t транспортное время рассеяния может отличаться от квантового. Для изотропного рассеяния, например на фонах, эти времена рассеяния равны. Однако для кулоновского рассеяния на ионизированных примесях $\sigma(\phi)$ велик при рассеянии на небольшие углы, поэтому τ_t может быть в несколько раз больше τ_q .

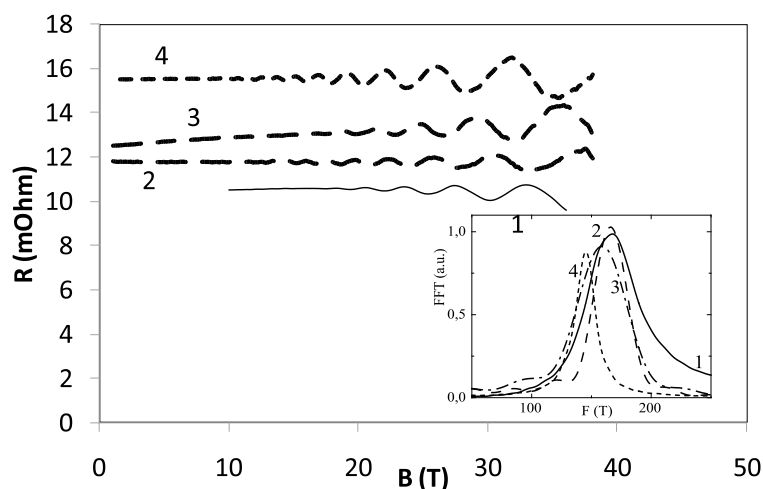


Рис. 1. Осцилляции магнетосопротивления R при $T = 4,2 \text{ K}$ образцов 1 – Bi_2Se_3 , 2 – $\text{Bi}_{1.99}\text{Ti}_{0.01}\text{Se}_3$, 3 – $\text{Bi}_{1.98}\text{Ti}_{0.02}\text{Se}_3$ и 4 – $\text{Bi}_{1.9}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_3$ (кривые сдвинуты по оси y для наглядности); на вставке их Фурье-спектры

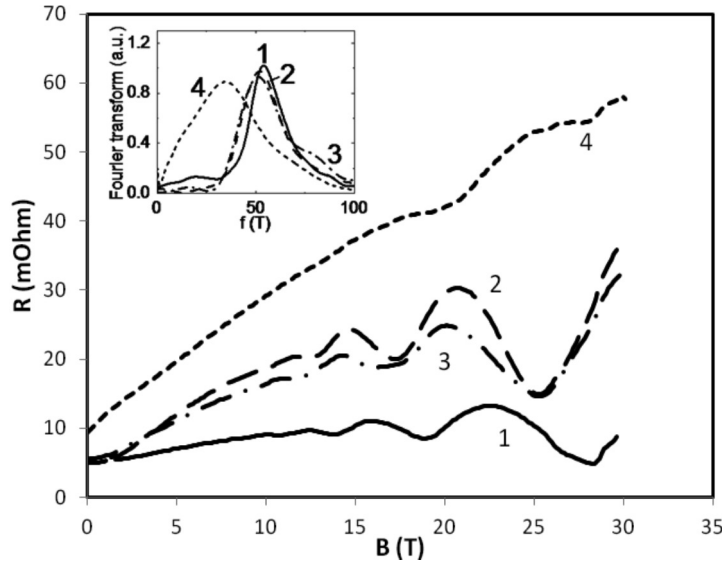


Рис. 2. Осцилляции ШюГ при температуре 4,2 К образцов $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$, $x = 1 - 0$; 2 – 0.005; 3 – 0.015; 4 – 0.05. На вставке показаны Фурье-спектры соответствующих осцилляций

Анализ зависимости амплитуды осцилляций Шубникова – де Гааза от магнитного поля дает возможность определить квантовые подвижности электронов $\mu_q = \frac{e}{m^*} \tau_q$. От квантовой подвижности экспоненциально зависит огибающая осцилляций Шубникова – де Гааза [8]:

$$\Delta\rho_{xx} = A \sum_{s=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi s}{\mu_q B}\right) \cos\left[\frac{2\pi s E_F}{\hbar\omega_c} - s\pi\right] \frac{(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)}{\sinh(2\pi^2 s k_B T / \hbar\omega_c)} \quad (3)$$

Простейший способ получения квантовой подвижности был предложен в работе [9], в которой показано, что Фурье-спектр первой гармоники осцилляций Шубникова – де Гааза пропорционален следующему выражению:

$$A(f) \propto 1 / [1 / 4\mu_q^2 + (f - f_0)^2]^{1/2}, \quad (4)$$

где μ_q – квантовая подвижность, а f_0 – частота максимума Фурье-спектра. Из формулы (4) следует, что ширина Фурье-пика Δf (полная ширина на половине высоты) может быть использована для нахождения квантовой подвижности [9]:

$$\mu_q = \sqrt{3} / \Delta f. \quad (5)$$

Ширины Фурье-пику Δf для образцов $Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ позволили определить квантовые подвижности μ_q (cm²/Vs) = 340; 520; 360; 930 для $x = 0$; 0,01; 0,02; 0,04 соответственно и для $Sb_{2-x}Tl_xTe_3$, μ_q (cm²/Vs) = 1160; 790; 760; 420 для $x = 0$; 0,005; 0,015; 0,05.

Формула (4) получена в приближении, что температура измерений много меньше температуры Дингла $T_D = \frac{e\hbar}{2\pi k_B m^* \mu_q}$, и по-

этому последний множитель в формуле (3), содержащий температуру, равен 1/2. Для исследованных образцов это условие выполнено, так как температура измерений равна 4.2 К, при циклотронной масса электронов для $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ в нижней зоне $m_c^* = 0.105m_0$, $22 < T_D < 60$ К. Для $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$ циклотронная масса легких дырок в верхней зоне [10], и $23 < T_D < 62$ К. Полученное увеличение подвижности объясняется уменьшением заряженных точечных дефектов V_{Se}^{+2} , что превалирует над образованием дефектов типа Tl_{Bi}^{-2} .

Легирование таллием Sb_2Te_3 приводит в результате к подавлению формирования антиструктурных дефектов Sb_{Te}^I (ответственных за высокую начальную концентрацию дырок), что понижает концентрацию дырок и приводит к уменьшению подвижности.

Заключение

Исследован эффект Шубникова – де Гааза и эффект Холла в монокристаллах $n-Bi_{2-x}Tl_xSe_3$ и $p-Sb_{2-x}Tl_xTe_3$. Установлено, что легирование таллием понижает концен-

трацию электронов в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ и дырок в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$. Подвижности электронов в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Se}_3$ увеличиваются, а дырок в $p\text{-Sb}_{2-x}\text{Tl}_x\text{Te}_3$ уменьшаются при легировании Тl.

Работа поддержана РФФИ, грант ИИД-а 15-52-45037.

Список литературы

1. Janiček P., Drašar Č., Beneš L., and Lošťák P. Thermoelectric properties of Tl-doped Bi₂Se₃ single crystals. *Cryst. Res. Technol.* – 2009. – Vol. 44. – P. 505–510.
2. Lošťák P., Novotný R., Horák J. and Klikorka J. Properties of Sb₂Te₃ single crystals doped with Tl atoms. *physica status solidi (a)*. – 1985. – Vol. 89. – K55-K59.
3. Sher A., Shilon M., and Ben-dor L. The effect of Tl₂Te₃ on the properties of the solid solution (Sb₂Te₃)_{0.75}(Bi₂Te₃)_{0.25}. *J. Electron. Mater.* – 1983. – Vol. 12. – № 6. – 983–988.
4. Кульбачинский В.А., Кудряшов А.А., Кытин В.Г. Эффект Шубникова–де Гааза и термоэлектрические свойства Sb₂Te₃ и Bi₂Se₃, легированных таллием ФТП. – 2015. – том 49. – вып. 6, 786–792.
5. Kulbachinskii V.A., Kudryashov A.A., Kytin V.G. Influence of Thallium on the Shubnikov – de Haas effect and Thermoelectric Properties of Sb₂Te₃ and Bi₂Se₃. *J. Phys.: CS.* – 2014. – Vol. 568. – 052014-1–5.
6. Kul'bachinskii V.A., Kytin V.G., Lunin R.A., Mokerov V.G., Senichkin A.P., Bugaev A.S., Karuzski A.L., Perestoronin A.V. Transport and optical properties of tin d-doped GaAs structures. *Semiconductors.* – 1999. – Vol. 33. – №7. – 771-778 (1999).
7. Kulbachinskii V.A., Oveshnikov L.N., Lunin R.A., Yuzeeva N.A., Galiev G.B., Klimov E.A., Pushkarev S.S., Maltsev P.P. Influence of Buffer-layer Construction and Substrate Orientation on the Electron Mobilities in Metamorphic In_{0.70}Al_{0.30}As/In_{0.76}Ga_{0.24}As/In_{0.70}Al_{0.30}As Structures on GaAs Substrates. *Semiconductors.* – 2015. – Vol. 49. – №7. – 921-929.
8. Koenraad P.M., van de Stadt A.F.W., Shi J.M., Hai G.Q., Studart N., Vansant P., Peeters F.M., Devreese J.T., Perenboom J.A.A.J., Wolter J.H.. Electron mobility in Si delta doped GaAs. *Physica B.* – 1995. – Vol.211. – 462-465.
9. Skuras E., Kumar R., Williams R.L., Stradling R.A., Dmochowski J.E., Johnson E.A., Mackinnon A., Harris J.J., Beall R.B., Skierbeszewski C., Singleton J., van der Wel P.J. and Wisniewski P. Subband dependent mobilities and carrier saturation mechanisms in thin Si doping layers in GaAs in the high density limit. *Semicond. Sci. & Technol.* – 1991. – Vol. 6. – 535-546.
10. Kulbachinskii V.A., Miura N., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Horak H., Drasar C.. Cyclotron Resonance in High Magnetic Fields in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ based crystals, *J. Phys. Soc. Jap.* – 1999. – Vol.68. – N10. – 3328-3333.