

## МАГНИТООСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ $A_2^V B_3^{VI}$ И ИХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРАХ.

**Н.А. АБДУЛЛАЕВ, М.А. АДЖАНОВ, С.Ш. КАХРАМАНОВ, ,  
Т.Г. КЕРИМОВА, Ф.Н. АБДУЛЛАЕВ, К.М. МУСТАФАЕВА, Г.Д. СУЛТАНОВ**

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

**С.А. НЕМОВ**

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251, г. Санкт-Петербург, Россия.*

$A_2^V B_3^{VI}$  qrup monokristallarında və onların bərk məhlullarında ( $H \sim 0\text{ç}80$  kE,  $T=0.5\text{ ç}4.2$ K) Hall effekti və maqnitmüqaviməti tədqiq olunmuşdur. Güclü maqnit sahəsində ( $H > 30$  kE) əks maqnit sahəsində periodik olan, Şubnikova-de Qaaz ossilyasiyası adlanan maqnitossilyasiyası müşahidə edilmişdir. Ossilyasiyanın periodundan yükdaşıyıcıların konsentrasiyası, eləcə də maqnit sahəsinə perpendikulyar istiqamətdə fermi səthinin eksternal kəsiyinin sahəsi hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, yükdaşıyıcılarının konsentrasiyası böyük olan kristallarda maqnit sahəsinə perpendikulyar istiqamətdə fermi səthinin eksternal kəsiyinin sahəsi böyükdür və uyğun olaraq ossilyasiya periodu kiçik qiymət almışdır.

Исследованы эффект Холла и магнитосопротивление в монокристаллах группы  $A_2^V B_3^{VI}$  и их твёрдых растворах ( $H \sim 0 \div 80$ кЭ,  $T=0,5 \div 4,2$ К). В области сильных магнитных полей ( $H > 30$ кЭ) наблюдались осцилляции магнитосопротивления, периодичные в обратном магнитном поле, т.н. осцилляции Шубникова-де Гааза. Из периода осцилляций были оценены концентрации носителей заряда, площади экстремального сечения Ферми поверхности плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Показано, что в кристаллах с большей концентрацией носителей заряда площадь экстремального сечения ферми поверхности плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля, больше и соответственно меньше период осцилляций.

There have been investigated Hall effect and magnetoresistivity of  $A_2^V B_3^{VI}$  group single crystals and solid solution on their base ( $H \sim 0 \div 80$  kE,  $T=0,5 \div 4,2$  K). Magnetoresistivity oscillation, so-called Shubnikov de-Haas oscillation, has been observed. By using the oscillation period there have been estimated values of charge carriers concentration, extreme sectional areas of Fermi surface by the plane perpendicular to magnetic field direction. It was shown that in the crystals with more charge carrier concentration, extreme sectional areas of Fermi surface by the plane perpendicular to magnetic field direction is more.

### 1. ВВЕДЕНИЕ.

Как известно, соединения  $A_2^V B_3^{VI}$  и твёрдые растворы на их основе нашли широкое практическое применение в качестве высокоэффективных термоэлектрических преобразователей [1]. Поэтому исследования фундаментальных характеристик таких соединений не только расширяют представления об энергетическом спектре, но и имеют практическое значение. 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  $A_2^V B_3^{VI}$ , легированных различными примесями [2-6]. В настоящей работе представлены результаты исследований гальваномагнитных эффектов в слоистых соединениях  $A_2^V B_3^{VI}$  и в их твёрдых растворах.

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]. Монокристаллы  $A_2^V B_3^{VI}$  принадлежат большой группе соединений, кристаллизующихся в слоистую структуру, слои в которых перпендикулярны оси симметрии третьего порядка. В отличие от графита, каждый слой которого

представляет собой монокристаллическую гексагональную сетку из атомов углерода, и, например, *InSe* в котором слои представляют собой четыре монокристаллические плоскости, расположенные в последовательности *Se-In-In-Se*, в  $A_2 B_3$  слои (т.н. квинтеты) составлены из пяти монокристаллических гексагональных сеток, чередующихся в последовательности  $B(1) - A - B(2) - A - B(1)$ . Атомы  $B(2)$  имеют в качестве ближайших соседей 6 атомов  $A$ , а атомы  $B(1)$  с одной стороны связаны с тремя атомами  $A$ , а с другой – тремя атомами  $B(1)$ . Связь между слоями – квинтетами ( $B(1) - B(1)$ ) слабая типа ван-дер-ваальсовской, а внутри слоя связи  $B(1) - A$  и  $A - B(2)$  имеют в основном ковалентный характер с небольшой долей ионной связи. Расстояния  $R_{B(1)-B(1)}$  намного больше расстояний  $R_{A-B(1)}$  и  $R_{A-B(2)}$ . Этим объясняется лёгкость расщепления монокристаллов  $A_2^V B_3^{VI}$  вдоль плоскостей (0001) и слоистый характер структуры.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТ.

Монокристаллы  $A_2^V B_3^{VI}$  выращивались методом Бриджмена и вертикальной направленной кристаллизации. Зоннонаправленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/час.

Рентгенструктурные исследования образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Как известно,  $A_2^V B_3^{VI}$  при синтезе из расплава стехиометрического состава характеризуется наличием значительного количества собственных точечных дефектов структуры, обусловленных переходом атомов  $A$  в позиции  $B$  в решётке. Поскольку такие антиструктурные дефекты являются акцепторами, эти соединения изначально обладают высокой концентрацией дырок  $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . О высоком качестве кристаллов косвенно свидетельствовало достаточно низкое значение сопротивления образцов, обусловленное высокой подвижностью носителей заряда, и чёткая картина квантовых осцилляций большой амплитуды поперечного магнитосопротивления.

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

### 3. ТЕОРИЯ.

Как известно, в сильных магнитных полях (это такие поля, при которых  $\mu B > 1$ , здесь  $\mu$  - подвижность носителей заряда,  $B$  - индукция магнитного поля) энергия носителей заряда квантуется и в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля, принимает дискретные значения (т.н. уровни Ландау). При изменении величины магнитного поля  $N$ -тый уровень Ландау перемещается относительно уровня Ферми  $\xi$  и при каждом его пересечении (соответствующим разным  $N$ ) обуславливает всплеск плотности состояний на уровне Ферми. Поскольку кинетические и некоторые другие эффекты в вырожденных полупроводниках определяются, в основном, носителями с энергией, близкой к  $\xi$ , то это влечёт за собой осцилляции ряда величин при изменении магнитного поля  $H$ , например, электропроводности (эффект Шубникова - де Гааза).

При выполнении определённых условий возможно реальное наблюдение этих осцилляций на эксперименте. Эти условия таковы: 1)  $\hbar\omega_c \gg kT$  - энергетический зазор между уровнями Ландау должен во много раз превосходить тепловое размытие распределения носителей заряда по энергиям вблизи уровня Ферми,

здесь  $\omega_c = \frac{eH}{m_c^* c}$  - циклотронная частота, 2)  $\omega_c \tau \gg 1$

- уширение уровней Ландау из-за столкновений должно быть много меньше расстояния между уровнями, 3)  $\xi > \hbar\omega_c$  - для наблюдения осцилляций необходимо, чтобы уровень Ферми лежал выше хотя бы нескольких уровней Ландау. В то же время в совокупности с первым условием, это условие обеспечивает выполнение условия сильного вырождения. Условие 1 обеспечивается использованием сильных полей  $H$  и низких температур  $T$ . Условие 2 выполняется в образцах высокого качества, поэтому сам факт наблюдения осцилляций Шубникова-де Газа свидетельствует о качестве исследуемых монокристаллов.

Поскольку уровни Ландау расположены эквидистантно, то и наблюдаемые осцилляции кинетических характеристик (в частности, магнитосопротивления) периодичны в обратном магнитном поле (с периодом  $\frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m_c^* c}{eH}$ ).

Исследования магнитоосцилляционных эффектов удобны тем, что ряд характерных, например, для эффекта Шубникова-де Гааза, величин однозначно зависят только от формы изоэнергетических поверхностей в пространстве обратной решётки и не чувствителен к механизму рассеяния.

Например, из периода  $P$  осцилляций магнитосопротивления можно оценить независимым способом концентрацию  $n$  носителей заряда. В общем случае для замкнутой поверхности Ферми произвольной формы период осцилляций определяется выражением [7]:

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

здесь  $S_F$  - экстремальная площадь сечения поверхности Ферми  $\mathcal{E}(\vec{k}) = \mu_F$  плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля.

В рамках шестиэллипсоидной модели Дреббля-Вольфа для эллипсоида, центрированного на плоскости отражения, отнесённого к центру зоны, зависимость энергии от волнового вектора  $\mathcal{E}(\vec{k})$  запишется как:

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i,j} \alpha_{ij} k_i k_j \quad (2)$$

здесь  $\alpha_{ij}$  - компоненты тензора обратной эффективной массы  $\alpha_{ij} = m_0 / m_{ij}$ , 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 [8]:

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m_0 c \mu_F} \left[ (\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{23}^2) \text{Cos}^2 \alpha + \alpha_{11}\alpha_{33} \text{Cos}^2 \beta + \alpha_{11}\alpha_{22} \text{Cos}^2 \gamma + 2\alpha_{11}\alpha_{23} \text{Cos} \beta \text{Cos} \gamma \right]^{1/2} \quad (3)$$

В случае, если магнитное поле направлено вдоль тригональной оси  $C_3$  (т.е. в случае  $Bi_2Te_3$  перпендикулярно слоям), то  $\alpha = \beta = 90^0$ ,  $\gamma = 0$  из (3) следует, что период осцилляций равен

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{m_0 c \mu_F} \sqrt{\alpha_{11} \alpha_{22}} \quad (4)$$

Для шестиэллипсоидной модели с квадратичным законом дисперсии уровень Ферми равен [9,10]:

$$\mu_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( 3\pi^2 \frac{n}{K_{\mathcal{E}}} \right)^{2/3} \quad (5)$$

здесь  $n$ - полная концентрация дырок,  $K_{\mathcal{E}}$ - число эллипсоидов, а

$$m^* = \frac{m_0}{\sqrt[3]{\alpha_{11} (\alpha_{22} \alpha_{33} - \alpha_{23}^2)}} \quad (6)$$

Таким образом, окончательно период осцилляций равен

$$P\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2e\sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}}}{c\hbar(3\pi^2 n / K_{\mathcal{E}})^{2/3} \sqrt[3]{\alpha_{11} (\alpha_{22} \alpha_{33} - \alpha_{23}^2)}} \quad (7)$$

Соответственно, концентрация носителей определится как

$$n^{2/3} = \frac{2e\sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}}}{P(1/H)c\hbar(3\pi^2 / K_{\mathcal{E}})^{2/3} \sqrt[3]{\alpha_{11} (\alpha_{22} \alpha_{33} - \alpha_{23}^2)}} \quad (8)$$

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Нами было выявлено, что при низких температурах в области высоких магнитных полей ( $H > 30$  кЭ) на магнитопольевых зависимостях магнитосопротивления в соединениях  $A_2^V B_3^{VI}$  и твёрдых растворах на их основе наблюдаются осцилляции магнитосопротивления. По специально написанным программам нами была выделена осциллирующая часть магнитосопротивления, она периодична в обратном магнитном поле. Поскольку при ориентации магнитного поля вдоль оси  $C_3$  все шесть эллипсоидов поверхности Ферми расположены симметрично и имеют одинаковое экстремальное сечение плоскостью, перпендикулярной магнитному полю, на рисунках 1 и 2 наблюдаются осцилляции одного периода.

На рисунке 1 приведена выделенная часть осцилляции магнитосопротивления в монокристаллах  $Bi_2Te_3$  для двух образцов. В исследованных нами монокристаллах  $Bi_2Te_3$  период осцилляций магнитосопротивления находился в пределах  $(3 \div 3,5) * 10^{-6} \mathcal{E}^{-1}$ .

Полагая в (8) компоненты тензора обратной эффективной массы равными  $\alpha_{11} = 2,80$ ,  $\alpha_{22} = 20,8$ ,  $\alpha_{33} = 4,65$  и  $\alpha_{13} = -1,05$  [11], оцененное значение концентрации носителей заряда оказалось равным  $(6,5 \div 8) * 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Площадь экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля  $S = (28 \div 32) * 10^{12} \text{ см}^2$ .

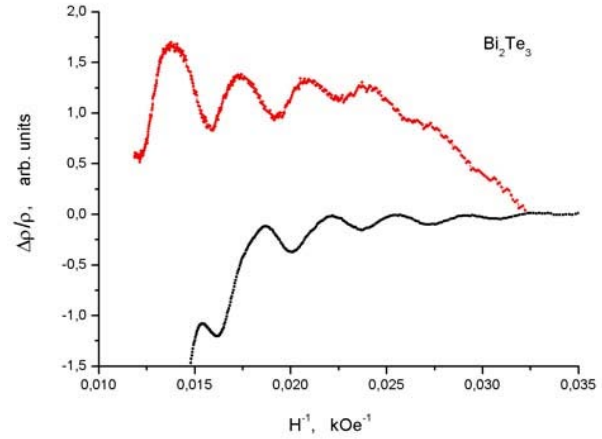


Рис.1 Осциллирующая часть магнитосопротивления, построенная в обратном магнитном поле для двух различных образцов монокристалла  $Bi_2Te_3$ .

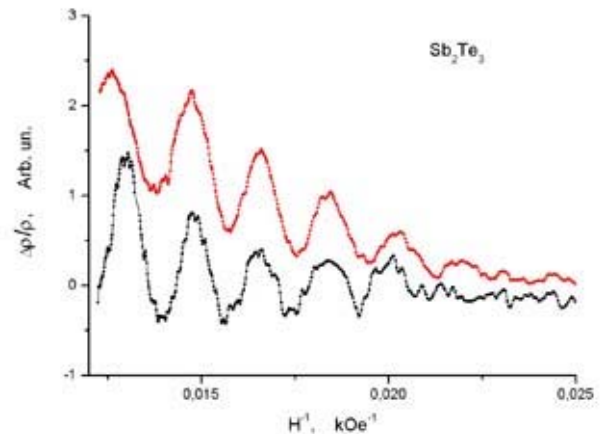


Рис.2. Осциллирующая часть магнитосопротивления, построенная в обратном магнитном поле для двух различных образцов  $Sb_2Te_3$ .

На рисунке 2 приведена выделенная часть осцилляции магнитосопротивления в монокристаллах  $Sb_2Te_3$  для двух образцов. Из рисунка видно, что период осцилляций магнитосопротивления в этих кристаллах оказался намного меньше, чем в  $Bi_2Te_3$ , и равным  $(1,7 \div 1,9) * 10^{-6} \mathcal{E}^{-1}$ . Из (8) оцененное значение концентрации носителей заряда лежало в пределах  $(1,6 \div 1,9) * 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Площадь экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля, больше и равно  $S = (50 \div 57) * 10^{12} \text{ см}^2$ . Необходимо отметить, что концентрация носителей заряда, определённая из холловских измерений, оказалась и в  $Bi_2Te_3$ , и в  $Sb_2Te_3$  больше, чем концентрация носителей заряда, вычисленная из периода осцилляций Шубникова-де Газа в сильных магнитных полях в предположении шестиэллипсоидной 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 даёт вклада в период квантовых осцилляций, тогда как в эффект Холла вносят вклад обе зоны. Авторы [12], исследуя образцы  $p - Bi_2Te_3$ , предполагали подобное несоответствие наличием дополнительной подзоны, с большой эффективной массой дырок  $m_p^* \approx 2,4m_0$ , расположенной ниже верхней подзоны на  $\sim 20meV$ .

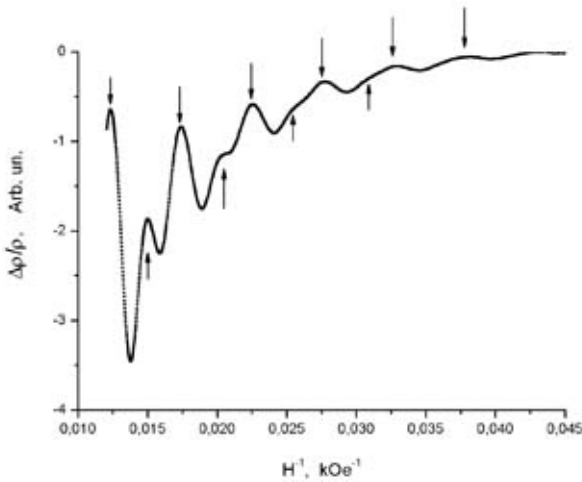


Рис.3. Осциллирующая часть магнитосопротивления, построенная в обратном магнитном поле для твёрдого раствора  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$  (с содержанием мол. %  $In_2Se_3$ ).

На рисунке 3 представлена выделенная часть осцилляции магнитосопротивления в твёрдом растворе  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$  (с содержанием 1 мол. %  $In_2Se_3$ ). Хорошо заметны осцилляции двух периодов – осцилляции, помеченные стрелками сверху периодичны с периодом  $P(1/H) = 5 * 10^{-6} \text{ Э}^{-1}$ , а осцилляции, помеченные стрелками снизу периодичны с периодом  $P(1/H) = 5,4 * 10^{-6} \text{ Э}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что

имеется два экстремальных сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Это возможно при заметном изменении энергетического спектра монокристаллов  $Bi_2Te_3$  при содержании в твёрдом растворе  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$  1 мол. %  $In_2Se_3$ . В [13] установлено, что при увеличении содержания  $In_2Se_3$  свыше 0,5 мол. % в твёрдых растворах системы  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$  концентрация дырок стремительно падает вплоть до изменения типа проводимости, что сопровождается резкими изменениями электропроводности, термоэдс и ширины запрещённой зоны. Авторы [13] наблюдаемые изменения объясняли зависимостью типа дефектов, образующихся в исходной решётке  $Bi_2Te_3$ , от количества вводимых атомов  $In$  и  $Se$ . При увеличении содержания  $In_2Se_3$  свыше 0,5 мол. % в твёрдых растворах системы  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$  начинает реализовываться иной механизм растворения. Поскольку электроотрицательность  $Se$  больше электроотрицательности  $Te$ , а электроотрицательность  $In$  меньше электроотрицательности  $Bi$ , увеличение содержания  $In_2Se_3$  в  $Bi_2Te_3$  должно сопровождаться увеличением разности электроотрицательности между подрешётками металла и халькогена, а следовательно увеличением полярности связи. Изменение характера связи препятствует образованию антиструктурных акцепторных дефектов типа  $Bi \rightarrow Te$ , одновременно возможно возникновение межузельных дефектов  $Bi$  и соответственно вакансий  $Te$ , которые являются донорами. В итоге падает концентрация дырок в составе  $Bi_2Te_3-In_2Se_3$ , а также возникает подрешётка  $In_2Se_3$ , что соответственно приводит к возрастанию периода осцилляций и возникновению второй периодичности осцилляций, что и наблюдается на рис.3.

Таким образом, данные исследований осцилляций Шубникова-де Газа в монокристаллах группы  $A_2^V B_3^{VI}$  и их твёрдых растворах позволяют получить сведения об энергетическом спектре кристаллов, а также оценить ряд характерных параметров.

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. ФТТ, **38** (10), 2998 (1996).  
 [3]. М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, **44** (1), 41 (2002).  
 [4]. В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, ФТП, **34** (4), 389 (2000).  
 [5]. Р. Лайхо, С.А. Немов, А.В. Лаишул, 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]. И.М. Лифшиц, А.М. Косевич. ЖЭТФ, **29** (6), 730 (1955).  
 [8]. V.A. Kulbachinskii, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pyrlyya. Phys. Stat. sol. (b), **169**, 157 (1992).  
 [9]. Р.В. Парфеньев, В.В. Сологуб, Б.М. Гольцман. ФТТ, **10** (10), 3087 (1968).  
 [10]. B. Schroder, A. von Middendorf, H. Kohler, and G. Landwehr. Phys. Stat. sol. (b), **59**, 561,(1973).  
 [11]. L. R. Testardi, P. I. Stiles, E. Burshtein. Solid State Commun. **1**, 28, (1963).  
 [12]. В.В. Сологуб, А.Д. Голецкая, Р.В. Парфеньев. ФТТ, **14** (3), 915 (1972).  
 [13]. К.Ш.Кахраманов,Р.М.Рошаль,Л.Н.Алиева,М.И.Касимов Неорг. мат., **24** (12), 1954 (1988).