

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ТАРАСОВ Павел Михайлович

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ И
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

Специальность 01.04.09 –

Физика низких температур

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2009

Работа выполнена на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Кульбачинский Владимир
Анатольевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Звягин Игорь Петрович**

доктор физико-математических наук,
профессор **Ковалев Алексей Николаевич**

Ведущая организация: ГНЦ РФ "Гиредмет"
г. Москва

Защита состоится “___” июня 2009 года в _____ на заседании Диссертационного совета Д.501.001.70 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.35, конференц-зал Центра коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им М.В. Ломоносова

Автореферат разослан “___” _____ 2009 года

Ученый секретарь Диссертационного
совета Д.501.001.70 МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук,
профессор

Г.С. ПЛОТНИКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута и сурьмы в настоящее время являются самыми эффективными при комнатной температуре термоэлектриками и широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии, холодильниках, термостатах. Поиск путей увеличения термоэлектрической эффективности этих веществ, кроме фундаментального научного значения, имеет и прикладное значение для решения практических задач получения низких температур термоэлектрическими методами. В последнее время были достигнуты существенные достижения в информационных технологиях, микроэлектронике, где наряду с традиционными приборами с зарядовой связью стали использовать спин электрона. За открытие и практическое применение эффекта гигантского магнетосопротивления в 2007 г. ученым А. Ферту (A.Fert) и П. Грюнбергу (P. Grunberg) была присуждена Нобелевская премия по физике. При введении в кристаллическую решетку полупроводника атомов магнитной примеси (например, марганца, хрома или железа) в небольшом количестве, так что прямое обменное взаимодействие между магнитными атомами отсутствует, образуется так называемый разбавленный магнитный полупроводник (РМПП). До настоящего времени было установлено, что РМПП на основе элементов III и V или II и IV групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева переходят при низких температурах в ферромагнитное состояние. При этом обменное взаимодействие магнитных атомов осуществляется через свободные носители заряда. Это открывает возможности применения таких материалов в спинтронике. Совсем недавно был открыт ферромагнетизм в теллуриде висмута с Fe, после чего в теллуриде сурьмы с V при низких температурах. Обнаружено влияние магнитных примесей на термоэдс, сопротивление, магнетизм, эффект Холла, эффект Шубникова-де Гааза и другие свойства таких кристаллов.

Исследование материалов, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью $Z = \alpha^2 \sigma / k$ (σ и k – электро- и теплопроводность, α – коэффициент термоэдс), в настоящее время особенно актуальна. Оптимальные величины параметров достигаются введением различных легирующих примесей. При этом для достижения большого Z необходимо изучить фундаментальные

физические свойства материала, такие как концентрация носителей тока, их подвижность, анизотропия проводимости и анизотропия поверхности Ферми, и так далее.

Слоистые кристаллы на основе теллуридов висмута и сурьмы легко легируются. При смешивании Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в пропорции $(1-x)/x$ получается смешанный кристалл $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Аналогично можно получить смешанный кристалл на основе двух халькогенидов одного и того же элемента V группы системы Менделеева. Например, в случае Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 образуется смешанный кристалл $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Возможны различные сочетания из элементов Bi, Sb, As и Te, Se, S. Смешанные кристаллы представляют особый интерес, так как именно в них наблюдаются максимальные значения термоэлектрической эффективности Z , и для технических приложений используются именно они.

В качестве легирующих примесей можно использовать In, Sn, Ge. Однако до настоящего времени практически не изучено влияние Ga на энергетический спектр смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. В то же время известно, что легирование оловом или индием теллурида висмута приводит к появлению примесной зоны.

До настоящего времени отсутствовали данные о термоэлектрической эффективности РМПП на основе теллурида сурьмы и влиянии магнитных примесей на осцилляционные свойства таких кристаллов. Отсутствуют данные о термоэлектрических свойствах смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ легированных галлием. Не определена прямыми методами анизотропия поверхности Ферми смешанных монокристаллов p - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. До настоящего времени нет данных о термоэлектрической эффективности РМПП теллуридов и селенидов висмута легированных железом.

Объекты исследования. В работе исследованы образцы трех типов. Образцы первого типа – это смешанные монокристаллы теллуридов висмута и сурьмы, как нелегированные, так и легированные галлием. Второй тип – это монокристаллы теллурида сурьмы, легированные магнитной примесью хрома. Третий тип – это монокристаллы теллурида и селенида висмута, легированные железом.

Целью работы являлось: систематическое изучение влияния легирования хромом на гальваномагнитные, термоэлектрические, осцилляционные и магнитные свойства слоистых монокристаллов Sb_2Te_3 в температурном интервале 1,7 – 300 К. Исследование угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми с

помощью эффекта Шубникова-де Гааза с целью определения анизотропии поверхности Ферми и энергетического спектра смешанных монокристаллов p - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Изучение влияния галлия на термоэлектрические, гальваномагнитные и осцилляционные свойства смешанных монокристаллов p - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ и железа на термоэлектрические свойства монокристаллов p - Bi_2Te_3 и n - Bi_2Se_3 .

Основные положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что хром, введённый в Sb_2Te_3 , проявляет донорные свойства. Обнаружены ферромагнетизм в разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ с легкой осью намагниченности вдоль оси C_3 кристалла, аномальный эффект Холла, отрицательное магнетосопротивление при низких температурах. Температура перехода в ферромагнитное состояние T_c растёт при увеличении содержания хрома, достигая $T_c \approx 5.8$ К при $x=0.0215$.
2. Определена анизотропия поверхности Ферми прямыми измерениями угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми с помощью эффекта Шубникова-де Гааза монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$.
3. Показано, что в смешанных монокристаллах p - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ легирование галлием вызывает донорный эффект. Наблюдается сильное увеличение термоэдс и термоэлектрической эффективности при легировании галлием p - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$.
4. В образцах p - Bi_2Te_3 и n - Bi_2Se_3 железо проявляет донорные свойства и увеличивает термоэдс в p - Bi_2Te_3 , в то время как в n - Bi_2Se_3 термоэдс уменьшается.

Научная новизна

Проведено систематическое изучение влияния легирования хромом на гальваномагнитные, термоэлектрические и магнитные свойства слоистых кристаллов Sb_2Te_3 . Обнаружен ферромагнетизм в разбавленном магнитном полупроводнике $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ с легкой осью намагниченности вдоль оси C_3 кристалла. Показано, что легирование хромом теллурида сурьмы оказывает донорное действие, понижая концентрацию дырок.

С помощью эффекта Шубникова-де Гааза определена анизотропия поверхности Ферми в смешанных монокристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Изучено влияние галлия на термоэлектрические, гальваномагнитные и осцилляционные свойства смешанных монокристаллов p - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Показано, что легирование галлием приводит к аномальному увеличению термоэлектрической эффективности p -

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Проведен анализ полученных экспериментальных данных и сравнение с теоретическими зависимостями.

Показано, что легирование железом увеличивает термоэдс $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и уменьшает термоэдс $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Термоэлектрическая эффективность в первом случае уменьшается, а во втором практически не изменяется при комнатной температуре и возрастает в области температур $T < 50$ К.

Практическая значимость

Практическая значимость диссертации определяется тем, что полученные в настоящей работе результаты способствуют развитию фундаментальных знаний о разбавленных магнитных полупроводниках на основе теллуридов висмута и сурьмы и смешанных кристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Совокупность данных о влиянии легирования галлием, хромом и железом на термоэлектрические, гальваномагнитные свойства и энергетический спектр необходима для оптимизации устройств и приборов на основе теллуридов висмута и сурьмы. Применение исследованных примесей Ga, Cr, Fe увеличивает термоэдс, а магнитные примеси Cr, Fe могут быть использованы для создания новых твердотельных приборов с управлением магнитным полем. Результаты исследований могут быть положены в основу разработки перспективной технологии получения материалов с заданными свойствами на базе полупроводников типа теллуридов висмута и сурьмы.

Апробация работы. Основные результаты данной работы докладывались на научных конференциях: XXV International Conference on Thermoelectricity, Wien, Austria, (2006); Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков: ВНКСФ-11, Екатеринбург 2005; ВНКСФ-13, Ростов-на-Дону – Таганрог 2007; ВНКСФ-14, Уфа (2008); 34 Собрании по физике низких температур, Ростов-на-Дону – Лоо (2006); VIII Российская конференция по физике полупроводников, Екатеринбург (2007).

Публикации. Содержание работы отражено в 13 публикациях. Список работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 128 наименований. Диссертация содержит 110 страниц, включая 56 рисунков и 12 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность тематики диссертационной работы, описаны изучаемые объекты исследования, сформулированы цели и задачи работы, методы исследования, новизна и практическая значимость работы, а также выносимые на защиту положения. Приводятся сведения об апробации работы и список публикаций по теме работы.

В **первой главе** приведен обзор литературы по физическим свойствам разбавленных магнитных полупроводников на основе смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Представлены основные теоретические и экспериментальные данные о кристаллической структуре и энергетическом спектре, гальваномагнитных свойствах и аномальном эффекте Холла, рассмотрена роль точечных дефектов.

Кристаллы Bi_2Te_3 как и Sb_2Te_3 обладают пространственной симметрией $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$. Гексагональную решетку часто представляют в виде набора трех квинтетов – сложных слоев, каждый из которых в свою очередь состоит из моноатомных слоев, причем в пределах слоя одинаковые атомы уложены в гексагональную плоскую решетку. Эти слои чередуются в последовательности $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$, где Te^1 и Te^2 – атомы теллура в разных позициях. Между квинтетами достаточно большое расстояния и достаточно слабая Ван-дер-Ваальсова связь, что определяет слабую механическую прочность и легкое скалывание образцов по плоскости спайности (перпендикулярной оси C_3 кристалла).

В энергетическом спектре кристалла Bi_2Te_3 имеются две валентные зоны: зона легких и тяжелых дырок, а также две зоны проводимости. Все они располагаются в разных точках зоны пространства квазиимпульсов. Наличие зоны тяжелых дырок следует из изучения гальваномагнитных эффектов в теллуриде висмута и подтверждается из сравнения данных эффекта Шубникова-де Гааза с данными эффекта Холла в этом материале. Зона тяжелых дырок расположена ниже зоны легких дырок согласно экспериментальным данным на $\Delta E \approx 25$ мэВ. Величина запрещенной зоны E_g при комнатной температуре в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 была определена различными методами, например по температурной зависимости сопротивления, оптическими методами. Наиболее точные данные получены недавно прямыми измерениями с помощью туннельной спектроскопии. Туннельные исследования показали, что ширина запрещенной зоны теллурида

висмута при комнатной температуре $E_g \approx 0,20$ эВ и увеличивается до 0,25 эВ при понижении температуры до 4,2 К. В теллуриде сурьмы по туннельным измерениям $E_g \approx 0.25$ эВ (при $T=300$ К) и $\epsilon_g \approx 0.26$ эВ (при $T=4.2$ К).

Описывается шестиэллипсоидная поверхность Ферми монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, различия энергетического спектра для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Рассматриваются магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , аномальный эффект Холла, влияние магнитных примесей на термоэлектрические свойства. Рассматриваются разбавленные магнитные полупроводники на основе теллуридов висмута и сурьмы, исследованию которых и посвящена данная диссертация. В разбавленных магнитных полупроводниках на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 наблюдается аномальный эффект Холла (АЭХ). Считается, что АЭХ в ферромагнитных материалах включает вклады, связанные с асимметричным рассеянием (“skew scattering”), боковым смещением (“side jump”) и фазой Берри. Установлено, что в теллуридах висмута и сурьмы с магнитной примесью АЭХ определяется асимметричным рассеянием.

Интерес к изучению свойств соединений на основе теллуридов и селенидов висмута и сурьмы вызывается целым рядом причин. Во-первых, эти полупроводники обладают высокой термоэлектрической эффективностью и широко используются в термоэлектрических преобразователях, холодильниках и иных термоэлектрических устройствах. Во-вторых, они являются объемными, и в отличие от пленок (например $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$, $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$) и при легировании магнитной примесью являются равновесными разбавленными магнитными полупроводниками. В-третьих, при введении в теллуриды висмута и сурьмы таких примесей, как Cr, V, Mn, Ti, достигается высокая однородность образцов, не наблюдается присутствие второй фазы.

Во **второй главе** описано изготовление, строение и свойства изучаемых образцов, а также методики их исследования. Рассказывается об использованных в работе методиках измерений температурных зависимостей сопротивления, магнетосопротивления и эффекта Холла, описана экспериментальная установка для автоматических измерений температурных зависимостей сопротивления, осцилляций Шубникова – де Гааза и эффекта Холла. Приводятся параметры

кристаллической решетки и объемы элементарной ячейки, полученные из рентгеновских измерений.

Дано описание методик магнитных измерений при помощи СКВИД-магнетометра при температурах 1,7-300К, а также методика измерений эффекта Шубникова-де Гааза в сильных импульсных магнитных полях до 38 Тл.

Приведено описание созданной установки для измерения температурных зависимостей термоэдс, теплопроводности, электросопротивления в температурном интервале $7 < T < 300$ К и методика расчета термоэлектрической эффективности Z .

Приводится ряд параметров исследованных образцов. Исследовались образцы смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ($x=0,25; 0,5; 0,75; 1$). Изучалось влияние Ga на гальваномагнитные, термоэлектрические и осцилляционные свойства образцов p - BiSbTe_3 . Исследовались магнитные, гальваномагнитные и осцилляционные свойства образцов Sb_2Te_3 с примесью Cr. Кроме этого изучались термоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$.

Третья глава посвящена исследованию гальваномагнитных, осцилляционных и термоэлектрических свойств кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ и влиянию легирования Ga на свойства монокристаллов BiSbTe_3 . Проведено исследование угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми с помощью эффекта Шубникова-де Гааза при вращении направления поля в плоскости C_1C_3 монокристалла $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ и определена анизотропия поверхности Ферми $S_{\max}/S_{\min}=3,8$.

В нелегированных образцах BiSbTe_3 наблюдаются две основные частоты осцилляций от зоны легких дырок, а также их вторая и третья гармоники. Две частоты связаны с тем, что при вращении магнитного поля в плоскости C_1C_3 6 эллипсоидов поверхности Ферми разбиваются на две группы – 2 и 4 эквивалентных эллипсоида. Из экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что в смешанных кристаллах осцилляции от второй валентной зоной тяжелых дырок не проявляются. Пример осцилляций Шубникова - де Гааза при различных значениях угла при вращении магнитного поля в плоскости C_1C_3 приведены на рис. 1.

Теоретические зависимости угловых зависимостей экстремальных сечений поверхности Ферми были построены для шести эллипсоидов поверхности Ферми

со значениями параметров обратных эффективных масс $\alpha'_{11} = 2.26$, $\alpha'_{22} = 32.5$, $\alpha'_{33} = 11$. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими зависимостями при значении анизотропии $S_{\max}/S_{\min} = 3.8$ для угла наклона эллипсоидов к базисной плоскости $\theta = 39^\circ$ и приведены на рис. 2.

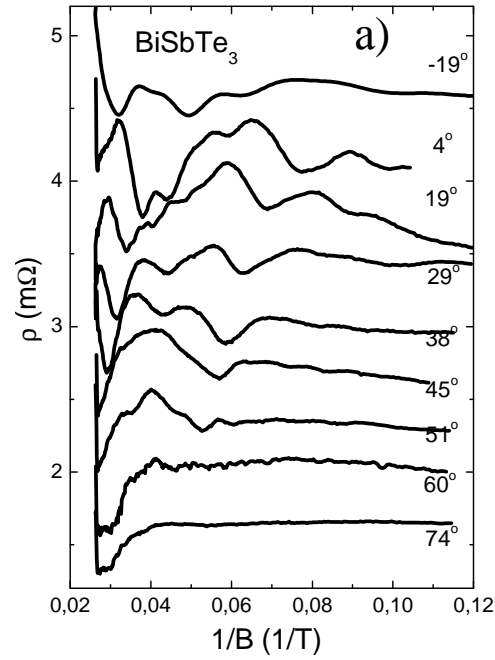


Рис. 1 Осцилляции Шубникова – де Гааза при различной ориентации магнитного поля в плоскости C_1C_3

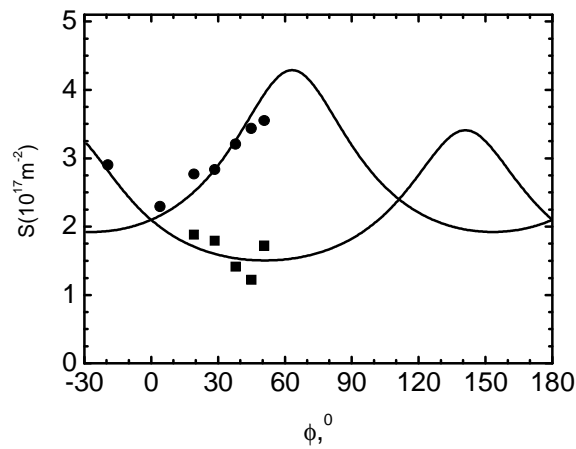


Рис. 2 Угловые зависимости экстремальных сечений поверхности Ферми: точки – эксперимент, сплошные линии – теория

Значение коэффициента Зеебека α для всех образцов почти линейно снижается с уменьшением температуры. Максимальное значение $\alpha=220 \mu\text{V/K}$ было измерено для образца BiSbTe_3 при комнатной температуре, и оно снижалось до $35 \mu\text{V/K}$ при охлаждении образца до 77 K .

Температурные зависимости сопротивления легированных Ga образцов BiSbTe_3 приведены на рис. 3. В области температур $T > 100 \text{ K}$ они имеют степенной вид с показателем степени порядка 2. Отклонение показателя степени от 1.5 может быть связано с температурной зависимостью эффективной массы. Отметим, что легирование Ga не изменяет тип рассеяния носителей тока. Увеличение содержания Ga в смешанных кристаллах BiSbTe_3 приводит к заметному увеличению сопротивления при всех температурах из-за уменьшения концентрации дырок.

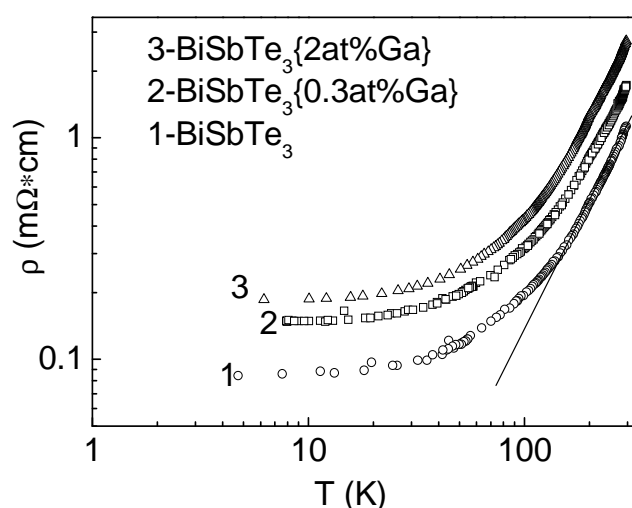


Рис. 3 Температурные зависимости сопротивления $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ в логарифмическом масштабе

Таким образом Ga действует, как донор, хотя и является элементом III группы Периодической системы элементов, что связано с изменением количества точечных дефектов, ответственных за исходную концентрацию дырок, при легировании галлием.

Легирование Ga увеличивает коэффициент Зеебека, незначительно при легировании 0.3at% Ga и почти в 2 раза при легировании 2at% Ga. Одной из

наиболее вероятных причин такого аномального роста термоэдс может быть рост плотности состояний на уровне Ферми за счет образования примесной зоны с делокализованными состояниями с большой эффективной массой при легировании Ga, как это наблюдалось при легировании Sn и In в теллуридах висмута или в PbTe, легированном Tl. Теплопроводность кристаллов изменяется незначительно при легировании галлием, электрическое сопротивление растёт. Все это приводит к тому, что значение безразмерной термоэлектрической эффективности ZT существенно увеличивается при легировании галлием, как показано на рис. 4.

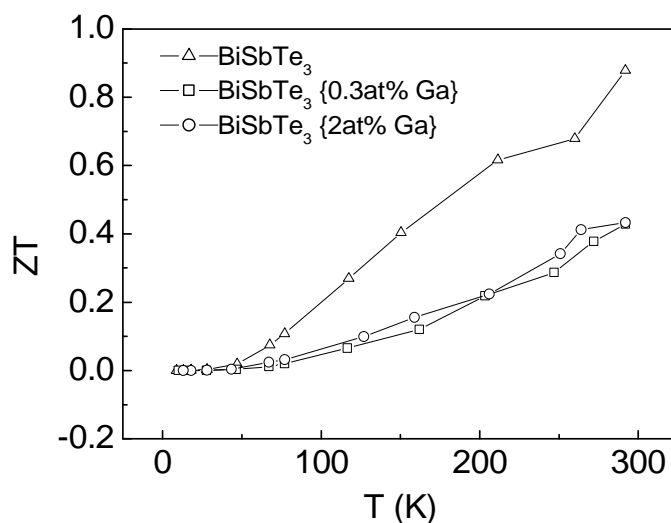


Рис. 4 Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT от температуры в монокристаллах $\text{BiSbTe}_3\{\text{Ga}\}$

В четвёртой главе описываются магнитные, гальваномагнитные свойства, эффект Шубникова-де Гааза и термоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Для всех образцов сопротивление уменьшается при понижении температуры и выходит на насыщение при низких температурах. В температурном интервале 150-300 К зависимости имеют степенной вид с показателем степени 1,2. Отклонение от значения 1.5 вероятно связано с зависимостью эффективной массы от температуры в этом температурном интервале. Сопротивление в легированных хромом образцах увеличивается, хотя в образце с большим содержанием хрома оно несколько меньше. Сопротивление в легированных образцах возрастает из-за

уменьшения концентрации дырок, а также из-за добавочного рассеяния дырок на локализованных магнитных моментах ионов хрома.

В исследуемых образцах обнаружен ферромагнетизм с температурами Кюри $T_c \approx 5,8\text{K}$ при содержании хрома 0,43 ат.%, а при 0,23 ат.% $\approx 2,0\text{K}$. Наблюдается отрицательное магнетосопротивление в слабых магнитных полях и аномальный эффект Холла – отклонение холловского сопротивления от линейной зависимости в слабых магнитных полях.

Обнаружена магнитная анизотропия, осью легкого намагничивания является ось C_3 кристалла (перпендикулярно слоям). Намагниченность насыщения с точностью эксперимента соответствует $\approx 3\mu_B$ на один ион Cr. Эти данные свидетельствуют о том, что хром находится в состоянии Cr^{3+} со значением спина $S=3/2$. На рис. 5 в качестве примера приведена зависимость магнитного момента от магнитного поля для образца Sb_2Te_3 с 0,43 ат% Cr.

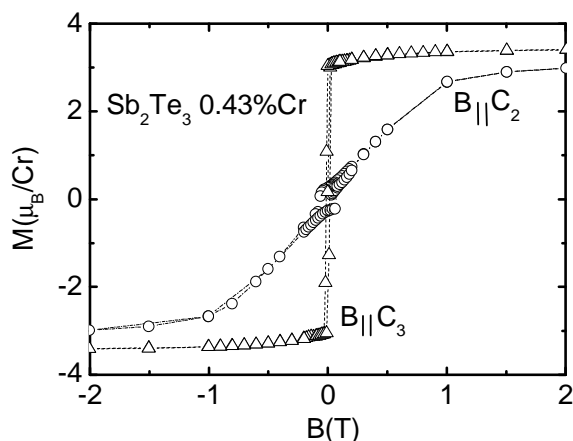


Рис. 5 Зависимость намагниченности при $T=1.7\text{ K}$ от магнитного поля B для двух ориентаций $B \parallel C_3$ и $B \parallel C_2$ для образца Sb_2Te_3 с 0.43 ат% Cr

Из измерений эффекта Шубникова-де Гааза были получены концентрации легких дырок, которые уменьшаются при легировании хромом. Донорное действие Cr в области исследованных небольших концентраций связано с его влиянием на полярность связей. Слабая полярность связей Sb-Te приводит к наличию большого количества антиструктурных дефектов в решетке (атомы Sb замещают атомы Te). Легирование Cr изменяет полярность связей, что приводит к изменению концентрации заряженных точечных дефектов, и, следовательно, к изменению концентрации дырок.

На рис. 6 приведены температурные зависимости термоэдс исследованных монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$. Термоэдс легированных хромом образцов при температурах выше 100 К существенно превышает термоэдс нелегированного образца. В области температур 10-15 К в температурной зависимости коэффициента Зеебека наблюдается пик, соответствующий пику теплопроводности и связанный с фононным увлечением. С использованием экспериментальных температурных зависимостей коэффициента Зеебека были получены зависимости параметра рассеяния от температуры. При температурах ниже 100 К параметр рассеяния приближается к значению $r=-1/2$, характерному для рассеяния на акустических фононах ($r=3/2$ в случае рассеяния на ионизированных примесях и $r=1/2$ для рассеяния на полярных оптических фононах).

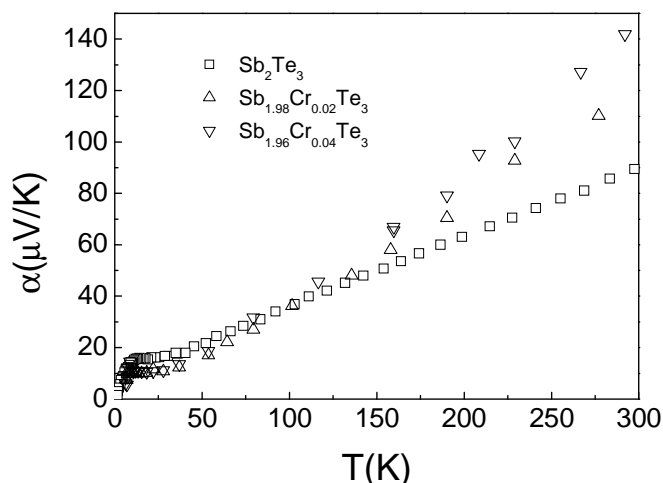


Рис. 6 Температурные зависимости коэффициента Зеебека α для образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ с различным содержанием хрома

В пятой главе описываются магнитные и термоэлектрические свойства p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ и n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$. Повышение концентрации железа в образцах p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ приводит к увеличению сопротивления и коэффициента Холла, в то время как увеличение концентрации железа в n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ уменьшает и сопротивление, и коэффициент Холла. Таким образом, Fe в обоих случаях ведет себя как донор.

Температурная зависимость восприимчивости подчиняется закону Кюри-Вейса с парамагнитной температурой Кюри $\theta \approx 27$ К. Положительный знак

парамагнитной температуры Кюри θ говорит о взаимодействии ферромагнитного типа между атомами магнитной примеси в образце. Ферромагнетизм в $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ проявляется при низких температурах, осью легкого намагничивания является ось C_3 кристалла.

Для монокристаллов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ и $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Se}_3$ измерены температурные зависимости коэффициента Зеебека, теплопроводности и сопротивления в температурном интервале $5 < T < 300$ К.

В случае квадратичного закона дисперсии и изотропного времени релаксации $\tau = \tau_0 \varepsilon^r$ коэффициент Зеебека имеет вид

$$\alpha(T) = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right), \text{ где } F_s(\eta) = \int_0^\infty [x^s / (e^{x-\eta} + 1)] dx - \text{интеграл Ферми.}$$

Здесь r – параметр, характеризующий механизм рассеяния: $r = -1/2$ для рассеяния на акустических фононах, $r = 1/2$ для рассеяния на оптических фононах, $r = 3/2$ для рассеяния на ионизованной примеси. По экспериментальным данным, используя вышеприведенную формулу, были получены зависимости параметра рассеяния от температуры. Получено, что при промежуточных температурах параметр рассеяния приближается к значению $r = -1/2$.

При температуре 300 К, коэффициент Зеебека увеличивается в p -теллуриде висмута при легировании железом, в то время как в n -селениде висмута с примесью железа коэффициент Зеебека уменьшается. Это связано в первую очередь с изменением концентрации носителей заряда. Термоэдс изменяется почти линейно при понижении температуры. Термоэлектрическая эффективность ZT при легировании железом практически не изменилась в n -селениде висмута при промежуточных температурах и увеличилась при $T < 50$ К. В p -теллуриде висмута Термоэлектрическая эффективность уменьшилась из-за существенного увеличения сопротивления образцов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 – Изучен эффект Шубникова-де Гааза в смешанных монокристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, определена анизотропия поверхности Ферми, которая составляет $S_{\text{max}}/S_{\text{min}}=3,8$. Осцилляции от второй зоны тяжелых дырок не проявляются во всем исследованном диапазоне магнитных полей и углов.

2 - Исследовано влияние примеси Ga на температурные зависимости сопротивления, эффект Шубникова – де Гааза монокристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Установлено, что элемент третьей группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева Ga проявляет донорные свойства, то есть начальная концентрация дырок уменьшается при легировании. Это связано с подавлением образования точечных дефектов, ответственных за исходную высокую концентрацию дырок, при легировании Ga.

3 – Изучено влияние Ga на теплопроводность и коэффициент Зеебека смешанных монокристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в широком температурном интервале. Установлено, что легирование Ga смешанных монокристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ аномально повышает коэффициент Зеебека, что можно объяснить ростом плотности состояний за счет образования примесной зоны, при этом термоэлектрическая эффективность увеличивается.

4 – В разбавленных магнитных полупроводниках $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ обнаружен переход в ферромагнитное состояние при температуре Кюри T_c , которая растет с ростом концентрации хрома, достигая $T_c \approx 5,8$ К при содержании хрома 0,43 ат%. Наблюдается отрицательное магнетосопротивление и аномальный эффект Холла при низких температурах, что характерно для разбавленных магнитных полупроводников. Обнаружена магнитная анизотропия. Легкая ось намагниченности направлена вдоль кристаллографической оси C_3 .

5 – Из эффекта Шубникова-де Гааза в кристаллах $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$ рассчитаны значения энергий Ферми и концентраций дырок, которые уменьшаются при легировании, то есть Cr проявляет донорные свойства в исследованном диапазоне концентраций.

6 – Исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$. Обнаружено, что, введение Cr в Sb_2Te_3 увеличивает коэффициент Зеебека при температурах выше 100 К.

7 – Исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов p - $Bi_{2-x}Fe_xTe_3$ и n - $Bi_{2-x}Fe_xSe_3$. Обнаружено, что, введение Fe в Bi_2Te_3 увеличивает коэффициент Зеебека α , то время как в n - $Bi_{2-x}Fe_xSe_3$ α уменьшается. Термоэдс изменяется почти линейно при понижении температуры.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк, "Аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике $Sb_{1-x}Cr_xTe_3$ " Письма в ЖЭТФ, Т. **87**, вып. 7, стр. 426-430 (2005).
2. П.М. Тарасов, В.А. Кульбачинский, "Ферромагнетизм и транспорт в новых разбавленных магнитных полупроводниках $Sb_{1-x}Cr_xTe_3$ " Сборник тезисов Одиннадцатой Всероссийской Научной Конференции Студентов-Физиков (ВНКСФ-11), 24-31 марта Екатеринбург 2005, стр. 222.
3. В.А. Кульбачинский, А.Ю. Каминский, П.М. Тарасов, П. Лостак, "Поверхность Ферми и термоэдс смешанных кристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3<Sn,Ag>$ " ФТТ, Т. **48**, вып.5, стр. 594-601 (2006).
4. В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, Э. Брюк, "Ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике $Sb_{1-x}Cr_xTe_3$ " ЖЭТФ, Т. **128**, № 3(9), стр. 615-622 (2005).
5. V.A. Kulbachinskii, P.M. Tarasov, E. Brück "Anomalous transport and ferromagnetism in the diluted magnetic semiconductors $Sb_{1-x}Cr_xTe_3$ " Physica B, V.**368**, p. 32-41 (2005).

6. V. A. Kulbachinskii, A. V.G. Kytin, P. M. Tarasov, "Fermi surface and thermoelectric power of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystals doped by Ag, Sn, Ga" Book of abstract XXV International Conference on Thermoelectricity, Wien, Austria, p.25 (2006).
7. V. A. Kulbachinskii, A. V.G. Kytin, P. M. Tarasov, "Fermi surface and thermoelectric power of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ single crystals doped by Ag, Sn, Ga" XXV International Conference on Thermoelectricity, Wien, Austria, Proceedings ICT'06, p. 459-464 (2006).
8. П.М. Тарасов, В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, "Термоэлектрические свойства и ферромагнетизм разбавленных магнитных полупроводников $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ " Труды 34 Совещания по физике низких температур, Сент. 2006, Ростов-на Дону – Лоо, Том 2, стр. 98-99.
9. П.М. Тарасов, В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, "Термоэлектрические свойства и ферромагнетизм разбавленных магнитных полупроводников $\text{Sb}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Te}_3$ " ЖЭТФ, Т.132, № 1(7), стр. 31-36 (2007).
10. Н.А. Юзеева, П.М. Тарасов, "Влияние Ga на термоэлектрические свойства и эффект Шубникова-де Гааза смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ ", материалы конференции ВНКСФ-13, 20-26 апреля 2007г., Ростов-на-Дону – Таганрог, стр. 345-346.
11. В.А. Кульбачинский, П.М. Тарасов, В.Г. Кытин, Н.А. Юзеева, "Термоэлектрические свойства и поверхность Ферми монокристаллов $p\text{-}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ", VIII Российская конференция по физике полупроводников, Екатеринбург, 30 сентября-5 октября 2007, Тезисы докладов, стр.54.
12. В.А. Кульбачинский, П.В. Гурин, П.М. Тарасов, А.Б. Давыдов, Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова, "Транспорт, магнитотранспорт и ферромагнетизм в разбавленных магнитных полупроводниках"-обзор, ФНТ, Т.33, №2/3, с.239-255 (2007).
13. Н.А. Юзеева, П.М. Тарасов, В.А. Кульбачинский, Влияние Cr на магнитные, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства монокристаллов Sb_2Te_3 , материалы конференции ВНКСФ-14, 26 марта-3 апреля 2008г., Уфа, стр. 297-298.