

## АНИЗОТРОПИЯ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

*А. Е. Карькин\*, В. В. Щенников, Б. Н. Гощицкий,*

*С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 30 сентября 1997 г.

На облученных электронами с энергией 5 МэВ при температуре 250 К монокристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследованы электросопротивление и эффект Холла в интервале температур 1.7–370 К, а также эффект Шубникова–де Гааза при  $T = 4.2$  К в полях до 14 Тл. Показано, что облучение кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приводит к переходу из металлического состояния  $p$ -типа в металлическое состояние с электронной ферми-поверхностью. Отжиг при  $T = 350$  К устраняет дефекты облучения и восстанавливает металлическую проводимость  $p$ -типа.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) в узкой области концентраций вблизи перехода металл–диэлектрик [1, 2] наблюдаются несогласующиеся с фермижидкостным описанием [3] аномальные зависимости электросопротивления  $\rho$  и постоянной Холла  $R$  от температуры [4], легирования [5] и степени разупорядочения [2, 6]. Так, поведение  $\rho$  и  $R$  в плоскости  $ab$  и вдоль оси  $c$  существенно различается, что приводит к сильным температурным зависимостям анизотропии этих эффектов. Поэтому является актуальным теоретическое и экспериментальное исследование ВТСП-систем вблизи перехода металл–диэлектрик [3, 7]. Для экспериментального изучения свойств ВТСП-материалов в нормальном состоянии при низких температурах нужно подавить сверхпроводимость, что может быть достигнуто только в очень сильном магнитном поле  $B = 30$ –100 Тл. Поэтому более предпочтительно изучение несверхпроводящих (или с низкими температурами перехода) модельных систем пониженной размерности при варьировании легирования и степени беспорядка. Подобные исследования, проведенные ранее в анизотропных соединениях  $\text{KWO}_3$  и  $\text{NbSe}_2$ , разупорядоченных с помощью низкотемпературного нейтронного облучения, позволили установить корреляции между изменениями электронных свойств и степенью разупорядочения при переходе металл–диэлектрик [8].

В настоящей работе в качестве модельной системы были взяты монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , подвергнутые облучению быстрыми электронами и последующим отжигом для изменения концентрации носителей заряда. Соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  хорошо изучено теоретически [9, 10] и экспериментально [11, 12] как перспективный материал для термо-

\*E-mail: RDNR@neutron.e-burg.su

генераторов [13–15]. В данном случае оно было выбрано в качестве объекта для исследования, из-за того что это — узкощелевой сильнолегированный полупроводник, анизотропия электрических свойств которого имеет сходство с ВТСП [2, 8]. Высокое совершенство монокристаллических образцов позволяет наблюдать квантовые магнитные осцилляции и определять из них параметры электронного спектра [11, 12].

Мы исследовали анизотропию электросопротивления и эффекта Холла, а также эффект Шубникова–де Гааза. Поведение параметра анизотропии гальваномагнитных эффектов, характеризующего движение носителей заряда в разных направлениях, в системах с пониженной размерностью коррелирует с изменениями электронного спектра вблизи перехода металл–диэлектрик [2, 8]. Целью работы являлось изучение особенностей электронных состояний, возникающих в системе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при внесении беспорядка в кристаллическую структуру путем электронного облучения.

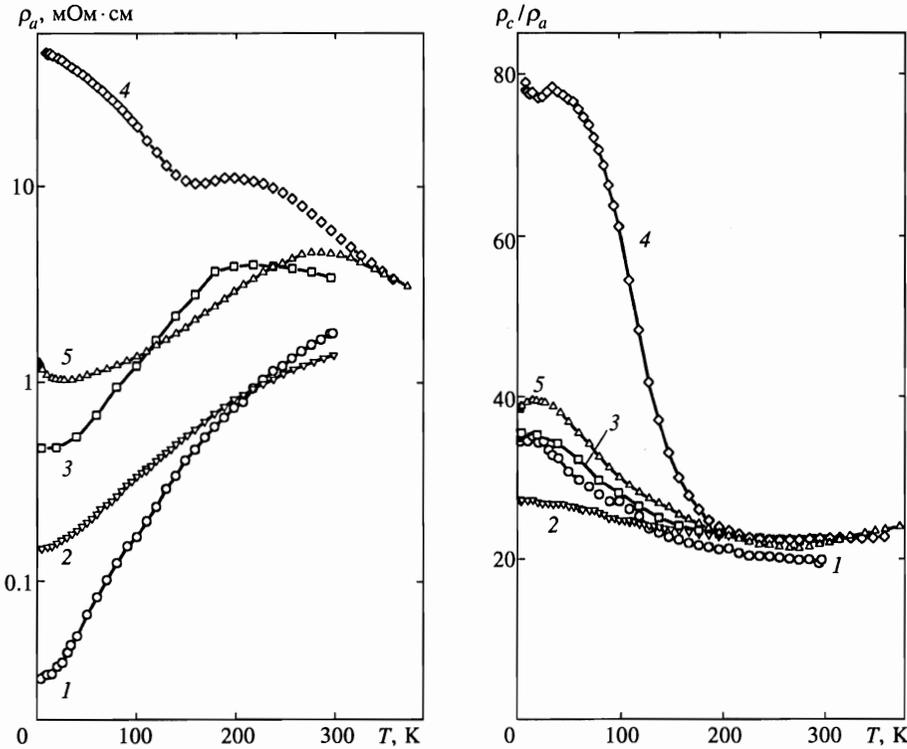
## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Гальваномагнитные свойства монокристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследовались в интервале температур 1.7–370 К в постоянном магнитном поле до 14 Тл на установке «Oxford Instruments». Электрические контакты, приготовленные с помощью ультразвуковой пайки индием, имели размеры  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup>. Измерения электросопротивлений  $\rho_a$  и  $\rho_c$  и эффекта Шубникова–де Гааза проводились методом Монтгомери [16] на образцах размерами  $1 \times 0.5 \times 0.2$  мм<sup>3</sup>. Постоянные Холла  $R_{ac}$  и  $R_{ca}$  (первый индекс соответствует направлению тока, второй — магнитного поля) измерялись на образцах размерами соответственно  $1 \times 1 \times 0.05$  мм<sup>3</sup> и  $1 \times 0.2 \times 0.2$  мм<sup>3</sup> с четырьмя симметричными контактами, при этом изменялись направления измерительного тока, магнитного поля  $B$  и переключались токовые и потенциальные контакты (что эквивалентно изменению направления поля  $B$ ). В отличие от традиционных методов в методе Монтгомери [16] величины  $\rho_a$  и  $\rho_c$  измеряются на одном образце, что снижает возможные погрешности при оценке анизотропии электросопротивления [17].

Образцы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  облучались в канале ускорителя электронов с энергией 5 МэВ при охлаждении очищенным газообразным гелием до температуры ниже 250 К. Измерения проводились на исходных образцах (обозначенных В1), затем после облучения их флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> (В2) и последующих изохронных отжигов при температурах 350 К (В3), 375 К (В4) в течение 20 мин и при  $T = 375$  К (В5) в течение 120 мин. При более высоких температурах отжиг не проводился из-за возможной диффузии индия в образец [15].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 1 показаны полученные температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho_a$  и анизотропии сопротивления  $\rho_c/\rho_a$ , а на рис. 2 — температурные зависимости констант Холла  $R_{ac}$ ,  $R_{ca}$  для облученных кристаллов. Влияние облучения на  $\rho$  и  $R$ , на первый взгляд, эквивалентно введению индия в решетку [11] — уменьшается концентрация дырок, сопротивление возрастает, и зависимости  $\rho(T)$  приобретают «полупроводниковый» ход при  $T > 250$  К. Отжиг (образец В4) понижает концентрацию



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\rho_a$  и анизотропии электросопротивления  $\rho_c/\rho_a$  образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : 1 — исходный образец В1; 2 — облученный электронами с энергией 5 МэВ при  $T = 250$  К флюенсом  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  образец В2; 3 и 4 — облученные и отожженные при  $T = 350$  и  $375$  К в течение 20 мин (В3 и В4); 5 — отожженный при  $T = 375$  К в течение 120 мин (В5)

электронов, так что «полупроводниковый» ход  $\rho(T)$  наблюдается для всех  $T$  за исключением области гелиевых температур, кроме того, имеется минимум  $\rho$  при  $T \approx 150$  К. Появление участка активационной зависимости при  $T < 150$  К соответствует резкому росту анизотропии в этом температурном интервале. При температуре 4.2 К сопротивление образца В5 остается в 40 раз выше сопротивления исходного образца В1, т. е. свойства при данном отжиге полностью не восстанавливались.

Облучение образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приводит к изменению знака постоянных Холла  $R_{ac}$  и  $R_{ca}$  (рис. 2, образец В2). После отжига (образцы В3–В5) наблюдается частичный возврат гальваномагнитных свойств к исходному состоянию. Изменение концентрации носителей с температурой на рис. 2 качественно описывается с помощью выражения для примесного полупроводника [18]:

$$n = \frac{n_0}{2} + \left[ \left( \frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp \left( -\frac{2E_g}{kT} \right) \right]^{1/2},$$

$$p = -\frac{n_0}{2} + \left[ \left( \frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp \left( -\frac{2E_g}{kT} \right) \right]^{1/2},$$
(1)

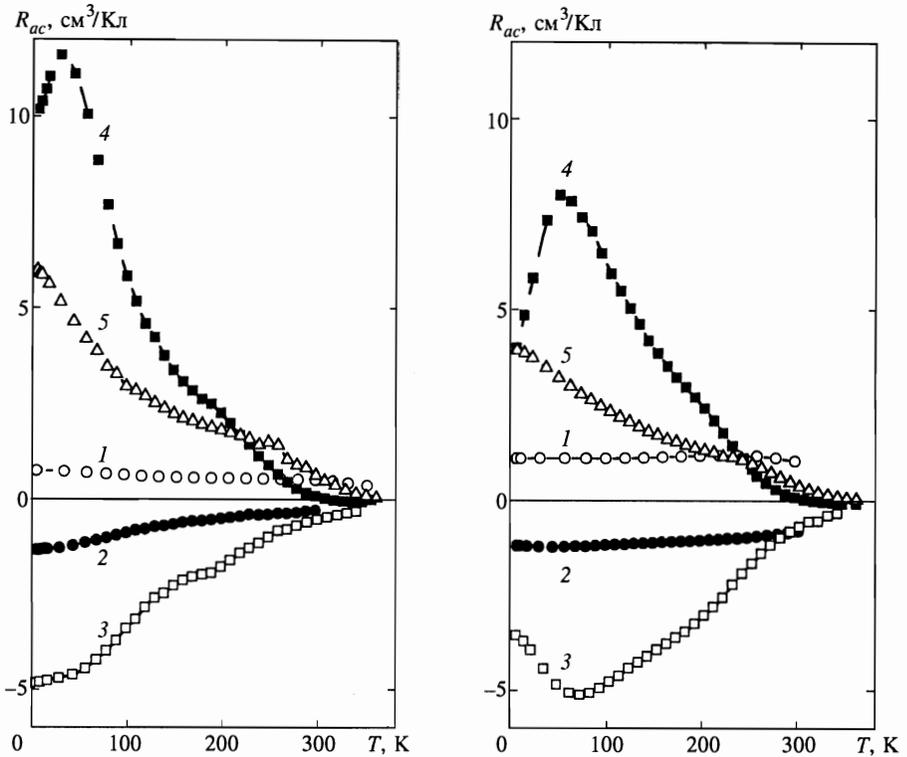


Рис. 2. Температурные зависимости постоянных Холла  $R_{ac}$  ( $j \parallel a, \mathbf{B} \parallel c$ ) и  $R_{ca}$  при  $B = 12$  Тл для образцов В1–В5. Обозначения кривых, как на рис. 1

где  $n_0$  — разность концентраций донорных и акцепторных примесей,  $A_c, A_v$  — плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. Облучение изменяет величину и знак  $n_0$ , что эквивалентно легированию. Отжиг уменьшает достигнутое при облучении неравновесное значение  $n_0$ , при этом реализуются зависимости, представленные на рис. 2. Формула (1) хорошо описывает поведение  $R$  для образцов В1 и В2 во всем интервале  $T$  и для В3–В5 при высоких температурах. При низких температурах, как видно из рис. 1 и 2, у образцов В3–В5 добавляется новая активационная зависимость, с меньшей величиной энергии активации. Анизотропия  $R$  для В1 и В2 соответствует топологии электронной структуры [15], для которой [13–15]

$$n \simeq \frac{0.3}{R_{ac}e} \simeq \frac{0.6}{R_{ca}e}. \quad (2)$$

Для образцов В3–В5 соотношение (2) не выполняется.

Характерный масштаб изменений  $R$  с температурой увеличивается от образцов В2 к В5; оценка дает увеличение энергии активации  $E_g$  соответственно от 0.05 до 0.15 эВ. Для образцов В4, В5 при комнатных температурах постоянные Холла меняют знак; такое поведение, обусловленное различными температурными зависимостями концентраций и подвижностей электронов и дырок, наблюдалось в образцах  $n$ -типа с избыточным содержанием теллура [19].

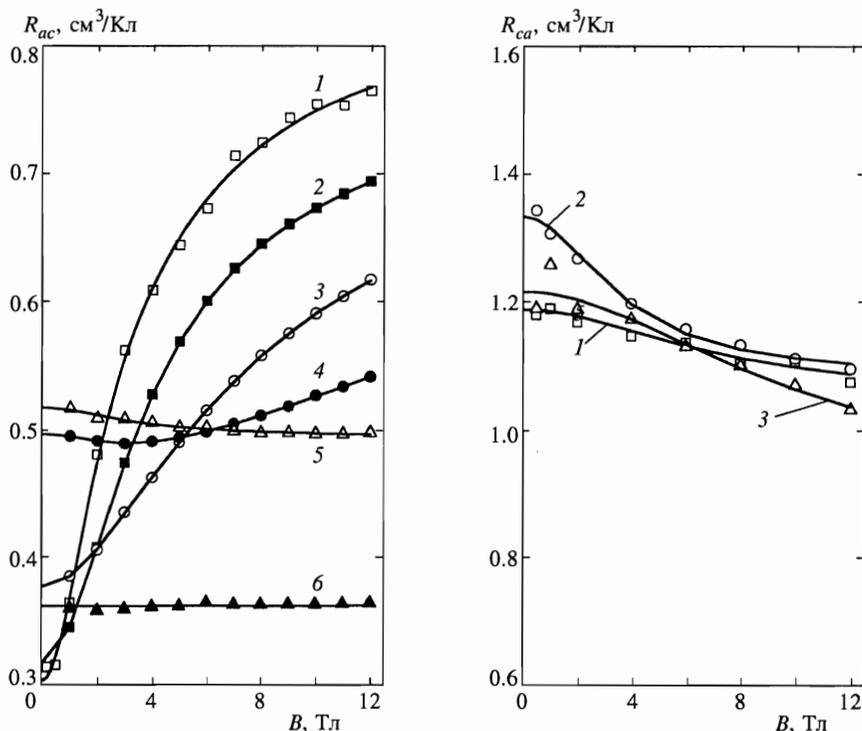


Рис. 3. Постоянные Холла  $R_{ac}$  и  $R_{ca}$  как функции поля  $B$  для исходного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (образец В1) при различных температурах: 1 — 4.2 К; 2 — 50 К; 3 — 100 К; 4 — 188 К; 5 — 300 К; 6 — 350 К. Точки — эксперимент, линии — подгоночные кривые (см. текст)

Постоянные Холла  $R_{ac}$  имеют заметные полевые зависимости (рис. 3, 4), что, как и поведение  $R(T)$ , указывает на участие в проводимости нескольких групп носителей с различными концентрациями  $n_i$  и подвижностями  $\mu_i$ . Похожее поведение зависимости  $R(B)$ , связанное с участием в переносе заряда термически активированных электронов, наблюдалось в [11]. Аналогичные зависимости для  $R_{ca}$  являются очень слабыми при всех  $T$ , что свидетельствует о преобладающем вкладе дырок только одного типа. Точный анализ  $R(B)$  и  $\rho(B)$  даже в случае двухзонной проводимости представляет сложную проблему, в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  нужно учитывать вклад трех групп носителей [13–15], кроме того, материал является анизотропным. Для подгонки экспериментальных кривых мы использовали выражения для изотропного полупроводника [20]:

$$R = \langle R\sigma^2 \rangle / \left[ \langle \sigma \rangle^2 + \langle (R\sigma^2)B \rangle^2 \right], \tag{3}$$

$$\rho = \langle \sigma \rangle / \left[ \langle \sigma \rangle^2 + \langle (R\sigma^2)B \rangle^2 \right], \tag{4}$$

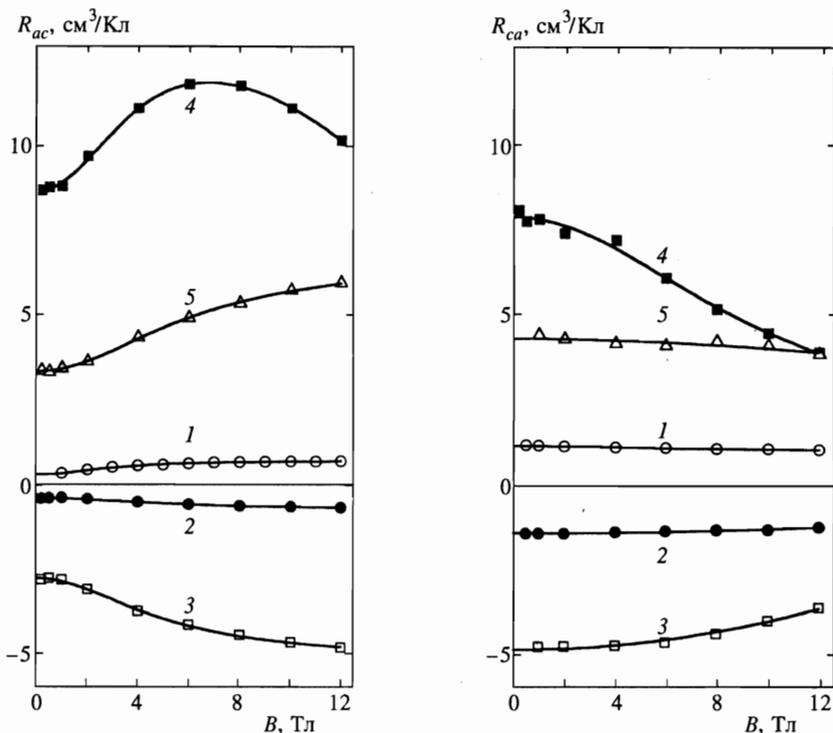


Рис. 4. Постоянные Холла  $R_{ac}(B)$  и  $R_{ca}(B)$  при  $T = 4.2$  К для образцов В1–В5. Обозначения кривых, как на рис. 1. Точки — эксперимент, линии — подгоночные кривые (см. текст)

где

$$\langle \sigma \rangle = \sum_i \frac{\sigma_i}{1 + (R_i \sigma_i B)^2},$$

$$\langle R \sigma^2 \rangle = \sum_i \frac{R_i \sigma_i^2}{1 + (R_i \sigma_i B)^2},$$
(5)

$\sigma_i = 1/\rho_i$ ,  $R_i$  — проводимости и постоянные Холла для индивидуальных зон. Для двухзонной проводимости формулы (3)–(5) приводят к известным выражениям, рассмотренным в работе [21]. Мы пренебрегли полевой зависимостью однозонных параметров  $\sigma_i$ ,  $R_i$ , предполагая сильное вырождение зон (холл-факторы равны единице).

Результаты подгонки экспериментальных зависимостей  $R_{ac}(B)$ ,  $\rho_a(B)$ , измеренных при различных  $T$  (рис. 3) для образца В1, полученные с помощью выражений (3)–(5) в предположении двух или трех (где это необходимо) групп носителей, приведены в табл. 1. На первом этапе мы проводили подгонку экспериментальных данных  $R_{ac}(B)$  с фиксированным значением проводимости при  $B = 0$ . Полученные таким путем параметры использовались как затравочные для подгонки экспериментальных зависимостей  $\rho_a(B)$ . Параметры, полученные в результате этих двух процедур, различались на 10–30%. Далее они уточнялись для достижения наилучшего описания обеих экспери-

Таблица 1

Однозонные параметры  $\sigma_i$  и  $R_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), полученные при подгонке экспериментальных зависимостей постоянных Холла  $R(B)$  и электросопротивлений  $\rho(B)$  к выражениям (3)–(5) (см. текст) для исходного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (образец В1) при различных температурах  $T$  и ориентациях поля относительно кристаллографических осей  $a$  и  $c$

$T, \text{K}$	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$						$\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$	
	$\sigma_i, 10^6 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$			$R_i, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Кл}$			$\sigma_1, 10^6 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	$R_1, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Кл}$
	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$R_1$	$R_2$	$R_3$		
4.2	2.5	0.5	0.03	+0.5	-1.6	-6	0.06	1.2
50	1.2	0.2	0.01	+0.5	-2	-6	0.05	1.1
100	0.5	0.07	—	+0.6	-4	—	0.02	1.1
300	0.05	0.007	—	+0.7	-4	—	0.003	0.9

Таблица 2

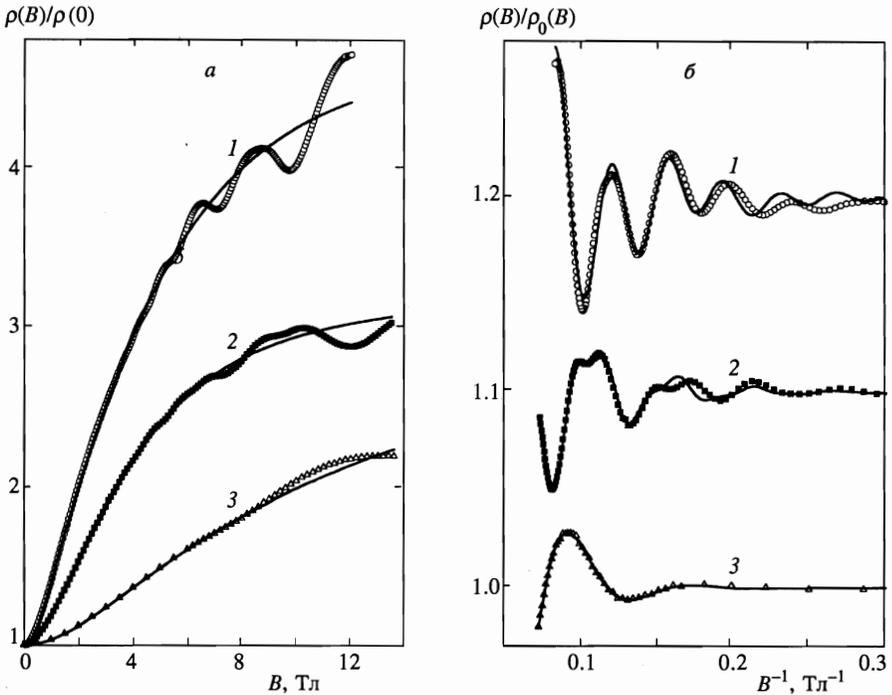
Однозонные параметры  $\sigma_i$  и  $R_i$ , полученные при подгонке экспериментальных зависимостей  $R(B)$  и  $\rho(B)$  к выражениям (3)–(5) (см. текст) для образцов В2–В5 при различных ориентациях поля  $\mathbf{B}$

Образец	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$						$\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$			
	$\sigma_i, 10^6 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$			$R_i, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Кл}$			$\sigma_i, 10^6 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$		$R_i, 10^{-6} \text{ м}^3/\text{Кл}$	
	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$R_1$	$R_2$
В2	0.1	0.6	—	+3	-0.6	—	0.005	0.02	-20	-1
В3	0.02	0.2	—	+15	-4	—	0.003	0.003	+30	-40
В4	0.001	$1 \cdot 10^{-4}$	0.001	+80	-20	-2000	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$+7 \cdot 10^3$	$-6 \cdot 10^3$
В5	0.08	0.01	—	+5	-20	—	0.001	0.001	+30	-10

ментальных зависимостей. Параметры носителей  $\sigma_i$ ,  $R_i$  для двух ориентаций (вдоль и поперек оси  $c$ ) подбирались независимо друг от друга.

Обработка экспериментальных данных по формулам (3)–(5) показала, что в исходном образце  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  перенос заряда в плоскости осуществляется электронами и дырками с близкими при всех  $T$  значениями подвижностей, но дырочный вклад в проводимость преобладает. Парциальная проводимость третьей группы носителей мала, при низких  $T$  их подвижности  $\mu_3 = \sigma_3 R_3$  значительно меньше подвижностей первых двух групп и слабо зависят от температуры. Вдоль оси  $c$  перенос заряда осуществляется только дырками, а электроны имеют слишком малую подвижность. Результаты подгонки согласуются с температурными зависимостями концентраций для трехзонной модели, предложенной в [19]. Похожее поведение  $R_{ac}$  и  $R_{ca}$  в зависимости от поля и температуры наблюдалось в [22].

Аналогичная подгонка полевых зависимостей  $R_{ac}$ ,  $R_{ca}$  (рис. 4),  $\rho_a$  и  $\rho_c$  позволила получить набор параметров  $\sigma_i$ ,  $R_i$  для облученных кристаллов (табл. 2). Для образца В2 основной вклад в проводимость и эффект Холла дают электроны, вклад дырок или



**Рис. 5.** Осцилляции поперечного (1, 3) и продольного (2) магнитосопротивлений  $\rho(B)$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;  $\rho_0$  — монотонная часть сопротивления (см. формулу (6) в тексте); 1, 2 — исходный образец В1, 3 — облученный образец В5. Точки — эксперимент, линии — подгоночные кривые для  $\rho_0(B)$  (а) и осциллирующей части сопротивления (б, кривые смещены по горизонтальной оси)

мал (измерительный ток  $\mathbf{j}$  направлен вдоль оси  $\mathbf{a}$ ), или отсутствует ( $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$ ). Величина  $R_{ca}$  в отличие от  $R_{ac}$  практически не зависит от  $T$ , что отражает изменение типа носителей для направлений вдоль  $\mathbf{a}$  (электроны и дырки) и вдоль  $\mathbf{c}$  (только электроны). Для всех образцов  $R_{ca}(B)$  описывается моделью с двумя типами носителей. Немонотонная зависимость  $R_{ac}(B)$  (образец В4), имеющая максимум при  $B > 6$  Тл, потребовала при подгонке три типа носителей: два — с относительно высокими подвижностями и один — с низкой (табл. 2). Образец В4 при  $T = 4.2$  К имеет высокие значения  $\rho_a \approx 50$  мОм·см и  $\rho_c/\rho_a \approx 80$  (рис. 1); основной вклад в проводимость для случая  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{a}$ ,  $B = 0$  дают электроны и дырки с высокой подвижностью, тогда как для  $\mathbf{j} \parallel \mathbf{c}$  — менее подвижные дырки (табл. 2).

При  $T = 4.2$  К в исходном образце В1 наблюдались осцилляции  $\rho_a$  в поперечном и продольном магнитных полях до 14 Тл. Из облученных кристаллов удалось измерить осцилляции только в образце с наименьшим беспорядком В5 в поперечном поле (рис. 5). Для обработки экспериментальных кривых мы использовали выражение [20]

$$\rho_a(B) = \rho_0(B) \left[ 1 + a_0 \exp\left(-\frac{B_0}{B}\right) \sin\left(\frac{B_1}{B} + \varphi\right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

где монотонная часть  $\rho_0(B)$  (классическое магнитосопротивление) описывается выражениями (4), (5), множитель  $a_0 \exp(-B_0/B)$  учитывает затухание осцилляций (величина  $B_0$  связана с подвижностью соотношением  $\mu_0 = \pi/B_0$ ), а  $B_1$  определяется экстре-

мальным сечением поверхности Ферми:  $S_F = 2\pi e B_1 / \hbar$ . Обработка экспериментальных кривых продольного магнитосопротивления потребовала учета вклада двух осцилляций с разными периодами. Параметры, полученные при подгонке, представлены в табл. 3. Тенденция уменьшения  $\mu_0$  и поля  $B_1$  в образце В5 по сравнению с исходным В1 в целом согласуется с поведением подвижностей  $\mu_1 = \sigma_1 R_1$  и концентраций  $n_1 \sim 1/(R_1 e)$  (см. табл. 1–3), но  $\mu_0$  меньше, чем  $\mu_1$ . Величина  $\mu_0$ , определяющая затухание осцилляций, связана с циклотронной массой и в анизотропном случае не совпадает с холловской подвижностью  $\mu_1$ . Если использовать параметры модели из [11], то  $\mu_1/\mu_0 \approx 2$ . Для образцов В1 и В5 это отношение составляет величину  $\approx 4$ , что связано, по-видимому, с более высокой анизотропией электросопротивлений наших образцов по сравнению с образцами  $n$ -типа в работе [11].

Таблица 3

**Параметры, полученные при подгонке осцилляций магнитосопротивления  $\rho_a(B)$  (эффект Шубникова–де Гааза) к выражениям (6) (см. текст) для исходного (В1) и облученного (В5) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

Образец	Ориентация поля	$B_0$ , Тл	$\mu_0 = \pi/B_0$	$B_1$ , Тл	$B_2$ , Тл
В1	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	15	0.2	170	–
В2	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{a}$	15	0.2	260	120
В5	$\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$	35	0.09	80	–

Из периодов осцилляций  $B_x, B_y, B_z$  для трех кристаллографических направлений можно вычислить концентрацию носителей

$$n = 6 \frac{4}{3\pi\sqrt{2}} \left(\frac{e}{\hbar}\right)^{3/2} (B_x B_y B_z)^{1/2}$$

(для шести эллипсоидов). Для образца В1 получим  $n \approx 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , тогда как из холловской концентрации (соотношение (2))  $n \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Оценки для образца В5 дают соответственно  $n \approx 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $0.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со слоистой структурой типа С-33 обычно имеет избыток положительных носителей заряда, которые образуются при небольшом отклонении от стехиометрии в процессе кристаллизации образца [9, 12]. Ромбоэдрическая кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  состоит из слоев теллура и висмута, чередующихся в последовательности  $\text{Bi-Te-Te-Bi-Te-Bi-Te-Te-Bi}$  [13, 14], элементарная ячейка содержит одну молекулу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Согласно [9], дырочные и электронные изознергетические поверхности состоят из шести эллипсоидов, ориентированных к оси  $c$  под углами  $86^\circ$  и  $56^\circ$  соответственно. Такая зонная структура, которую можно рассматривать в качестве первого приближения, определяет анизотропию сопротивлений  $\rho_a$  и  $\rho_c$ , постоянных Холла  $R_{ac}$  и  $R_{ca}$ . Однако ряд экспериментальных данных свидетельствует о сложной структуре вершины валентной зоны и зоны проводимости [15]. Трехзонная модель, предложенная в работе [19], хорошо описывает температурные аномалии  $R$ , в том числе инверсию

знака. Расчеты антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом функций Грина [23] подтвердили версию валентной зоны в модели [19]. Потолок валентной зоны, согласно [23], имеет максимумы, различающиеся на 0.02 эВ в направлениях ZG, GA, GD и GX зоны Бриллюэна. Минимум зоны проводимости наблюдается вдоль направления GZ, где энергия изменяется слабо. Предварительный анализ свидетельствует в пользу этой картины.

При облучении электронами с энергией 5 МэВ соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в нем возникают дефекты, эффективно «легирующие» материал. Относительное число первично выбитых атомов или смещений (точечных дефектов типа вакансий и межузельных атомов) по нашим оценкам составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  при облучении электронным флюенсом  $\Phi = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ . Так как температура облучения  $T = 250 \text{ К}$  относительно велика ( $\approx 0.3$  от температуры плавления, равной 860 К [24]), большинство первичных точечных дефектов должно отжигаться уже в процессе облучения. Исходя из приведенных выше данных можно полагать, что основным типом радиационных дефектов в данном случае будут «антиструктурные» дефекты, при которых атомы Bi и Te меняются местами и которые присутствуют уже в исходных образцах [15]. Более сложные дефекты (комплексы) также еще могут сохраняться при  $T = 250 \text{ К}$ . Концентрация антиструктурных дефектов имеет порядок  $10^{-4}$ , это должно привести к соответствующему увеличению концентраций электронов и дырок на  $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

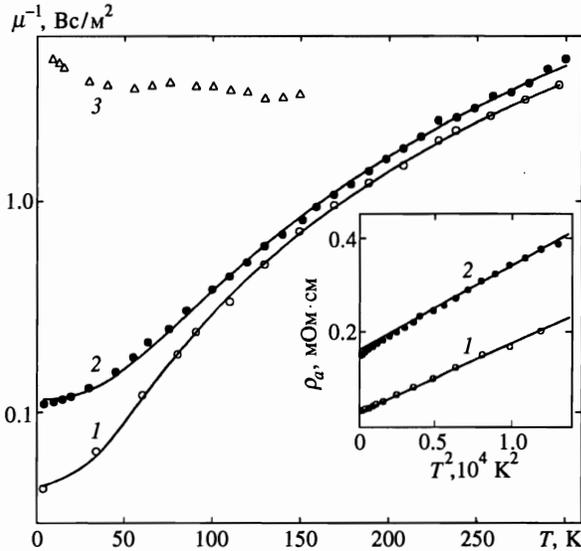
Антиструктурные дефекты обычно считаются ответственными за дырочную концентрацию, превалирующую в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [24]. Термодинамически стабильная концентрация таких дефектов дает  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  дырок для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [19]. Избыток дефектов, введенных облучением, понижает концентрацию дырок и увеличивает электронный вклад в проводимость, а отжиг возвращает концентрацию дефектов к термодинамически стабильному значению при данной температуре и, соответственно, увеличивает дырочный вклад. Изменение знака термоэдс и эффекта Холла при облучении  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  нейтронами и протонами наблюдалось ранее (см. ссылки в [15]). Отметим, что при обработке давлением до 20 ГПа, вызывающим структурные фазовые переходы в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сплаве с индием [25], также происходит переход от дырочного к электронному типу проводимости, т. е. и в этом случае вводимые дефекты снижают концентрацию дырок.

В исходном В1 и облученном В2 образцах преобладающим типом носителей являются подвижные электроны и дырки. Различие между образцами В1 и В2 состоит лишь в том, что в первом случае уровень Ферми находится вблизи нижней дырочной зоны, тогда как во втором — вблизи верхней электронной зоны. Подобная зонная схема для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  использовалась в [19]. Уменьшение концентрации радиационных дефектов при изохронном отжиге должно обеспечить переход от электронной проводимости к дырочной, так что уровень Ферми попадает в область вблизи середины щели (образец В4). Существенной особенностью этого состояния является то, что концентрации подвижных электронов и дырок очень малы (табл. 2), так что вклад носителей с низкой подвижностью становится значительным.

Так как в образце В1 основной вклад в проводимость при всех  $T$  дают дырки, а в образце В2 — электроны (см. табл. 1, 2), мы можем непосредственно сравнить их подвижности, определив их как  $\mu \simeq R_{ac}/\rho_a$ . Зависимости обратных подвижностей  $\mu^{-1}$  от температуры показаны на рис. 6. Эти зависимости хорошо описываются выражением

$$\mu^{-1} = a + bT^n, \quad (7)$$

где  $n = 2.2 \pm 0.2$ . Величина  $a$ , соответствующая «примесному» рассеянию, увеличивает-



**Рис. 6.** Температурная зависимость обратной подвижности  $\mu^{-1} = \rho_a/R_{ac}$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (на вставке — электросопротивление  $\rho_a$  как функция  $T^2$ ): 1 — исходный образец В1; 2, 3 — облученные образцы В2 и В4 соответственно. Точки — эксперимент, линии — подгоночные кривые (см. формулу (7) в тексте)

ся при облучении, а вклад, зависящий от температуры, почти не меняется. Показатель  $n$  близок к 2, что характерно для электрон-электронного рассеяния, наблюдаемого в металлах с сильными электронными корреляциями [1–6, 8]. Квадратичная температурная зависимость типа (7) также хорошо видна в поведении электросопротивления  $\rho_a$  облученных образцов В1, В5 в области не слишком высоких температур, при которых концентрация носителей практически постоянна (см. вставку на рис. 6). При низких температурах электросопротивление и эффект Холла для исследованных образцов слабо меняются с  $T$  (см. рис. 1, 2), что оправдывает использование выражений (3)–(5) для вырожденного случая.

Таким образом, облучение электронами с энергией 5 МэВ кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приводит к переходу из металлического состояния  $p$ -типа в металлическое состояние с электронной проводимостью. Отжиг дефектов сдвигает уровень химического потенциала от края зоны проводимости до вершины валентной зоны через промежуточные состояния в середине энергетической щели электронного спектра, где проводимость осуществляется носителями с низкой подвижностью. Изменения параметра анизотропии отражают вклад разных электронных зон в проводимость вдоль оси  $c$  и в плоскости — в зависимости от положения уровня Ферми. При этом поведение транспортных свойств сходно с «аномальными» свойствами ВТСП-соединений, наблюдаемыми в узкой области допинга вблизи перехода металл–диэлектрик [1, 2, 8]. В отличие от легирования облучение электронами приводит к обратимым изменениям кристаллической решетки и электронного спектра, которые устраняются отжигом, так что в облученном материале восстанавливается металлическая проводимость  $p$ -типа и вновь появляются квантовые осцилляции сопротивления.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГНТП «Физика квантовых и волновых процессов» («Статистическая физика», проект № VIII-6) и «Актуальные направления в физике конденсированных сред» («Сверхпроводимость», проект № 96-051).

## Литература

1. S. L. Cooper and K. E. Gray, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, ed. by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1994).
2. Б. А. Алексакин, В. И. Воронин, С. В. Верховский и др., ЖЭТФ **95**, 978 (1989).
3. P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
4. T. R. Chien, D. A. Brawner, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **43**, 6242 (1991).
5. M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **39**, 2312 (1989).
6. T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991).
7. I. Zambetaki et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3614 (1996).
8. А. Е. Карькин, С. А. Давыдов, А. В. Мирмельштейн и др., СФХТ **5**, 2215 (1992).
9. J. R. Drabble and R. Wolfe, *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 1101 (1956).
10. Б. М. Аскеров, *Кинетические эффекты в полупроводниках*, Наука, Ленинград (1970), с. 161.
11. С. А. Азоу, В. А. Кульбачинский, Г. А. Миронова, С. Я. Скипидаров, ФТП **24**, 283 (1990).
12. В. А. Кутасов, Л. Н. Лукьянова, ФТТ **32**, 488 (1990).
13. К. Зеегер, *Физика полупроводников*, Мир, Москва (1977), с. 4.
14. J. R. Drabble, in *Progress in Semiconductors*, ed. by A. T. Gibson and R. E. Burgess, Temple Press, London (1963), Vol. 7, p. 45.
15. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$* , Наука, Москва (1972), с. 320.
16. H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
17. D. L. Greenaway and G. Harbeke, *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1585 (1965).
18. В. Пол, Д. Варшауер, *Твердые тела под высоким давлением*, Мир, Москва (1966), с. 205.
19. Е. Музер, В. Пирсон, в сб. *Полупроводниковые вещества*, под ред. В. П. Жузе, Иностран. лит., Москва (1960), с. 220–248.
20. П. С. Киреев, *Физика полупроводников*, Высшая школа, Москва (1969).
21. C. C. Y. Kwan, J. Basinski, and J. C. Woolley, *Phys. Stat. Sol. (b)* **48**, 699 (1971).
22. L. R. Testardi, P. J. Stiles, and E. Burstain, *Sol. St. Commun.* **1**, 28 (1963).
23. P. Pechur and G. Toussaint, in *Proc. 1st Eur. Conf. Thermoelec., Cardiff, 15–17 Sept., 1987*, London (1988), p. 394.
24. J. P. Fleurial, S.Y. Rocca, H. Scherrer, and S. Scherrer, in *Proc. 1st Eur. Conf. Thermoelec., Cardiff, 15–17 Sept., 1987*, London (1988), p. 74.
25. В. А. Кульбачинский, В. В. Щенников, Я. Горак, П. Лоштяк, ФТТ **36**, 526 (1994).