

Теплопроводность $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ и влияние на нее дополнительного легирования атомами Pb и I

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова*, Л.Н. Лукьянова**, П.П. Константинов**, В.А. Кутасов**

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
117911 Москва, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2002 г.)

Изучено изменение теплопроводности решетки Bi_2Te_3 как под влиянием введения только атомов олова, так и при одновременном легировании атомами олова и акцепторной или донорной примесью. Экспериментальные данные, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, свидетельствуют в пользу справедливости модели квазилокальных примесных состояний, связанных с атомами олова.

Теллурид висмута, так же как и теллурид свинца, обладает высокой поляризуемостью кристаллической решетки. Поэтому нейтральные и заряженные примеси в этих материалах оказывают различное влияние на рассеяние фононов [1,2]. В этих соединениях эффективное сечение рассеяния фононов Φ на заряженных примесях в несколько раз превышает сечение рассеяния на нейтральных примесях. Данный экспериментальный факт мы используем в настоящей работе для изучения зарядового состояния примесных атомов олова в Bi_2Te_3 .

О необычном влиянии атомов олова на электрофизические свойства теллурида висмута сообщалось в работах [3–5]. Наблюдаемые особенности были объяснены присутствием резонансных состояний на фоне разрешенного зонного спектра валентной зоны. Кроме того, теллурид висмута — соединение с большим количеством антиструктурных дефектов, часть атомов висмута (около 1 at.%) располагается в двух возможных позициях теллура $\text{Bi}_{\text{Te}(1)}$ и $\text{Bi}_{\text{Te}(2)}$. Расположение атомов в слое записывается следующим образом: $\text{Te}^{(1)}\text{—Bi—Te}^{(2)}\text{—Bi—Te}^{(1)}$. Поэтому при легировании атомами металла путем замещения $\text{Bi} \rightarrow \text{Sn}$ атомы олова могут размещаться в трех различных позициях: на местах $\text{Te}^{(1)}$, $\text{Te}^{(2)}$ и Bi . Естественно, что зарядовое состояние Sn в этих положениях будет различным.

Эксперимент проводился в два этапа. Сначала изучалось влияние различного количества введенных атомов олова на теплопроводность решетки Bi_2Te_3 . Затем были проведены опыты по дополнительному легированию: исследовалось изменение теплопроводности решетки Bi_2Te_3 , легированного атомами олова и одновременно либо донорной (атомами галогенов), либо акцепторной (атомами свинца) примесью.

Монокристаллические образцы Bi_2Te_3 были выращены и методом Чохральского, и методом направленной кристаллизации. Состав образцов, легированных только оловом, описывался химической формулой $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$, где $x = 0, 0.002, 0.005, 0.007, 0.01, 0.02$ ($x = 0.01$ соответствует $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Образцы, легированные одновременно оловом и иодом (хлором), описывались

формулой $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3 + y\text{SbI}_3(\text{CdCl}_2)$, где $x = 0.005, 0.01, 0.02$ и $y = 0.05, 0.1, 0.15 \text{ wt.}\%$. Образцы, легированные одновременно оловом и свинцом, имели состав $\text{Bi}_{2-x-z}\text{Sn}_x\text{Pb}_z\text{Te}_3$ (значения x те же, $z = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$). Содержание примесей контролировалось химическим и рентгеновским анализом. Однородность распределения примесей в образцах оценивалась с помощью термозонда при комнатной температуре. Наряду с измерениями теплопроводности κ_{tot} мы измеряли следующие независимые компоненты кинетических тензоров: Холла R_{123} и R_{321} , термоэдс S_{11} и S_{33} и электропроводности σ_{11} . Теплопроводность измерялась стационарным методом. Тепловой поток и электрический ток направлялись вдоль плоскостей спайности (индексы 1,2). Коэффициент Холла измерялся двумя способами: в переменных и постоянных электрическом и магнитном полях.

В сильно легированных полупроводниках в области примесной проводимости общая теплопроводность записывается в виде $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_L + \kappa_e$, где κ_L — теплопроводность кристаллической решетки, κ_e — электронная теплопроводность, которая определялась по закону Видемана–Франца $\kappa_e = L\sigma T$, L — число Лоренца. Число Лоренца L рассчитывалось с учетом степени вырождения электронного газа [2].

Рассмотрим полученные результаты. Из рис. 1 видно, что введение только атомов олова почти не изменяет величину общей теплопроводности κ_{tot} , которая остается практически постоянной, за исключением начального участка. Тепловое сопротивление решетки W_r при введении примеси олова в количестве до $N_{\text{imp}} = 0.2 \text{ at.}\%$ растет. По-видимому, атомы олова в малом количестве (до 0.2 at.%) преимущественно размещаются в узлах теллура $\text{Te}^{(2)}$, в этих позициях они электрически активны и отдают свои электроны в валентную зону. Данное предположение подтверждается уменьшением концентрации дырок (точки 1 на рис. 2). Атомы Sn заряжены, и тепловое сопротивление решетки возрастает из-за дополнительного рассеяния фононов на заряженной примеси.

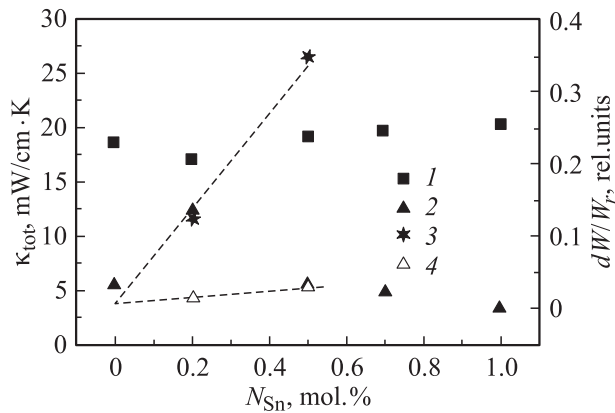


Рис. 1. Зависимости теплопроводности κ_{tot} (1) и относительной величины теплового сопротивления решетки dW/W_r (2–4) Bi_2Te_3 от концентрации введенной примеси. 1, 2 — примесь олова, 3 — заряженная примесь, 4 — нейтральная примесь (3, 4 — данные работы [6]).

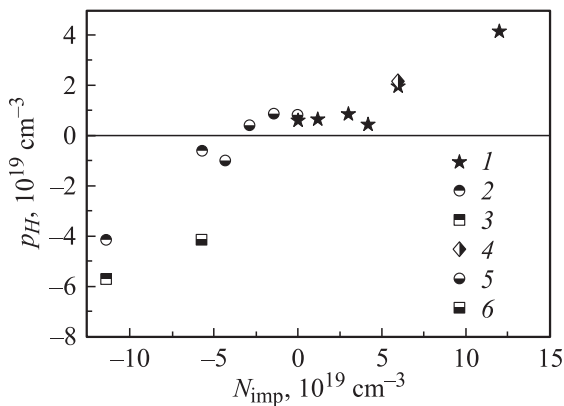


Рис. 2. Изменение холловской концентрации дырок в Bi_2Te_3 при легировании атомами олова (1) и при дополнительном легировании атомами Cl (2, 3), Pb (4) и I (5, 6).

При дальнейшем повышении концентрации введенного олова (до 1 at. %) наблюдалось уменьшение теплового сопротивления решетки до значения, присущего нелегированному Bi_2Te_3 , которое оставалось неизменным при дальнейшем увеличении введенного олова. Вероятно, после заполнения мест $\text{Bi}_{\text{Te}(2)}$ атомы Sn преимущественно занимают места $\text{Bi}_{\text{Te}(1)}$. Согласно выводам работы [7], атомы Sn в позициях $\text{Te}^{(1)}$ создают резонансные уровни. В этих позициях атомы Sn оказываются нейтральными по отношению к решетке. Поскольку резонансный уровень расположен неглубоко в валентной зоне, на него переходит незначительное количество электронов из вышележащих состояний валентной зоны (полная концентрация дырок в валентной зоне $p \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \ll N_{\text{Sn}}$). Результаты измерений теплопроводности подтверждают это предположение. Тепловое сопротивление решетки в этой области концентраций примеси олова Sn хорошо описывается законом рассеяния фононов на нейтральных примесях (рис. 1).

Рассмотрим, как изменяется тепловое сопротивление решетки при одновременном легировании атомами Sn и акцептором (Pb) либо донорами (I, Cl). При дополнительном легировании $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ акцепторами (атомами Pb) тепловое сопротивление решетки также остается практически постоянным (точки 7–9 на рис. 3, a, b). В противоположность этому дополнительное легирование $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ донорами — атомами Cl (точки 4–6) или атомами I (точки 10–12) — приводит к увеличению теплового сопротивления решетки. Подобное поведение W_r (N_{imp}) наблюдалось как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, что связано с доминирующим характером рассеяния фононов на примесях. Если считать, что различный характер изменения W_r при легировании донорами и акцепторами связан с особенностями рассеяния фононов в Bi_2Te_3 :Sn при дополнительном легировании, из данных по теплопроводности с помощью формулы Иоффе можно оценить величину сечения рассеяния фотонов Φ

$$k_0/k = W_r/W_0 = 1 + (N/N_0)\Phi(l_0/a),$$

где N — концентрация примесей; N_0 — число атомов вещества в 1 cm^3 ; a — расстояние между соседними атомами; l_0 — средняя длина свободного пробега фонона в кристалле без примесей; Φ — коэффициент в формуле $S = Aa^2$ (сечение рассеяния фонона на примеси); k и k_0 ,

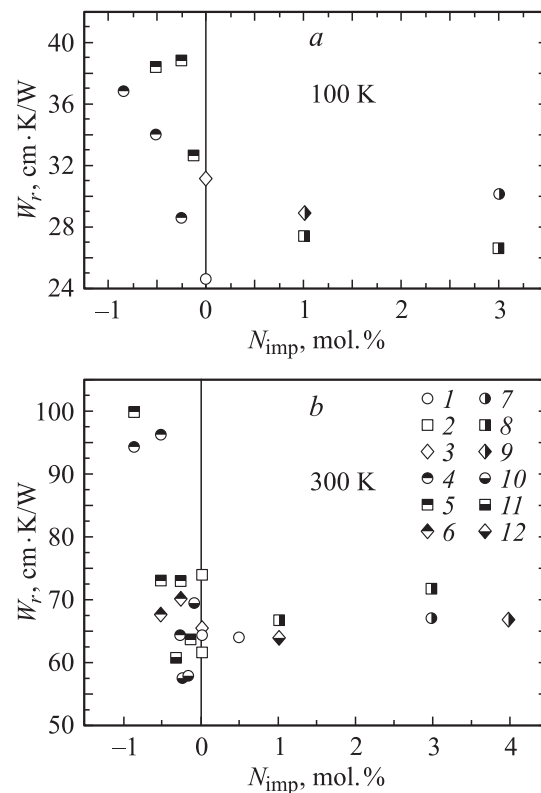


Рис. 3. Тепловое сопротивление решетки Bi_2Te_3 , легированного только атомами Sn (1–3) и дополнительно легированного атомами Cl (4–6), Pb (7–9) и I (10–12). $N_{\text{Sn}} = 0.5$ (1, 4, 7, 10), 1.0 (2, 5, 8, 11) и 2.0 mol.% (3, 6, 9, 12). $T = 100$ (a) и 300 K (b).

W_r и W_0 — решеточная теплопроводность и тепловое сопротивление решетки в кристалле с примесью и без нее соответственно.

Оказалось, что величина Φ практически постоянна и равна $\Phi \sim 1.3$ во всей области дополнительного легирования $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ акцепторной примесью (атомами Pb) и при легировании донорной примесью (атомами Cl и I) в количестве до 0.5 mol.%. При увеличении количества дополнительных доноров до 1 mol.% сечение рассеяния возрастает до $\Phi \sim 8$. Полученные значения Φ хорошо согласуются с литературными данными для Bi_2Te_3 [6] при рассеянии фононов на нейтральных и заряженных примесях.

Полученные экспериментальные данные подобны наблюдавшимся ранее в $\text{PbTe}:\text{Tl}$ при дополнительном легировании примесью Na. Примесь Tl создает в валентной зоне PbTe полосу примесных резонансных состояний, а сильная акцепторная примесь Na позволяет опустошить эти состояния полностью и вывести уровень Ферми за пределы резонансных состояний [8]. Подобие полученных нами результатов в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ заключается в слабой зависимости W_r от дополнительной примеси, когда уровень Ферми находится в пределах резонансной полосы: на рис. 2 это область относительной стабильности концентрации дырок, в пределах которой наблюдаются небольшие изменения p_{300} . Однако в отличие от $\text{PbTe}:\text{Tl}$, легированного Na, мы не можем однозначно интерпретировать зависимость W_r при дополнительном легировании $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ атомами Pb. Столь неоднозначный, сложный характер влияния дополнительных примесей, по-видимому, связан не только с изменением степени заполнения резонансных состояний Sn, но и с тем, что примесь Pb может сама занимать разные позиции в кристаллической решетке и при этом по-разному влиять на перераспределение Bi между этими позициями.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные по влиянию примеси Sn на решеточную теплопроводность монокристаллов Bi_2Te_3 , а также данные по дополнительному легированию $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ акцепторной или донорной примесью свидетельствуют в пользу существования квазилокальных примесных состояний олова.

Список литературы

- [1] V.A. Kulbachinskii, N.V. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. Phys. Stat. Sol. (b) **150**, 237 (1988).
- [2] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ **38**, 2998 (1996).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ **40**, 1428 (1998).
- [4] В.А. Кутасов, И.А. Смирнов. ФТТ **8**, 2695 (1966).
- [5] И.А. Смирнов, Е.В. Шадричев, В.А. Кутасов. ФТТ **11**, 3311 (1969).
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, Л. (1972).
- [7] P. Pecheur, G. Toussaint. Proc. VIII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion. Nancy (1989). P. 176.
- [8] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТТ **40**, 1206 (1998).