

# Термоэлектрические и гальваномагнитные свойства слоистых пленок $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

© Л.Н. Лукьянова, О.А. Усов, М.П. Волков

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

E-mail: lidia.lukyjanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

В наноструктурированных слоистых пленках топологических термоэлектриков  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  исследованы термоэлектрические свойства в температурном интервале 4.2–300 К и осцилляции магнетосопротивления в сильных магнитных полях при низких температурах. Термоэлектрическая эффективность в слоистых пленках  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  возрастает по сравнению с величиной в объемном материале вследствие роста коэффициента Зеебека при температурах ниже комнатной, уменьшения теплопроводности и ослабления ее температурной зависимости. Из анализа осцилляций магнетосопротивления определены параметры топологических поверхностных состояний фермионов Дирака и дана оценка их влияния на термоэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47551.09

## 1. Введение

Постоянный интерес к повышению эффективности термоэлектриков на основе теллурида висмута, относящихся к классу топологических изоляторов, стимулирует разработку теоретических и экспериментальных исследований, связанных с аномальными топологическими свойствами поверхностных состояний фермионов Дирака [1–4].

Многокомпонентные твердые растворы с замещениями атомов в обеих подрешетках теллурида висмута  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , оптимизированные по составу и концентрации носителей заряда, являются не только высокоэффективными термоэлектриками для низкотемпературной области [5], но и перспективными топологическими изоляторами (ТИ).

Повышение термоэлектрической эффективности в наноструктурированных топологических термоэлектриках в работах [3,6] связывают с влиянием энергетической зависимости спектрального распределения длин свободного пробега электронов  $l_F$ . В работе [6] показано, что в ТИ в силу нетривиальной энергетической зависимости  $l_F(E)$ , обусловленной дираковской зонной структурой фермионов, происходит увеличение коэффициента Зеебека за счет фильтрации электронов, когда размеры зерен в наноструктурированных пленках становятся сравнимыми с доминирующими размерами длин свободного пробега электронов. Кроме того, дополнительное повышение коэффициента Зеебека в наноструктурированных пленках ТИ может происходить за счет искажения локальной электронной плотности состояний [7].

Одной из проблем, возникающих при исследовании топологических термоэлектриков, является существование некоторой объемной проводимости, обусловленной дефектами [8–10]. Снижение объемной проводимости в

ТИ [9,10] с помощью компенсации дефектов и оптимизация соотношения между объемной и поверхностной проводимостью способствует увеличению вклада поверхностной проводимости.

В настоящей работе исследованы термоэлектрические свойства наноструктурированных слоистых пленок топологических термоэлектриков  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  в интервале температур  $T = 4.2\text{--}300$  К и зависимости магнетосопротивления от величины магнитного поля до 14 Тл при температурах ниже 20 К. Полученные результаты позволяют оценить связь между особенностями топологических поверхностных состояний фермионов Дирака и термоэлектрическими свойствами слоистых пленок  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ .

## 2. Слоистые пленки твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$

Пленки твердого раствора  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  субмикрометровой толщины были получены механическим расслоением монокристаллических зерен объемного образца вдоль межслоевой ван-дер-ваальсовой поверхности (0001), перпендикулярной кристаллографической оси третьего порядка  $c$ . Объемные образцы были выращены методом направленной кристаллизации с прецизионной стабилизацией температуры на фронте кристаллизации для получения многокомпонентных твердых растворов однородного состава. Возможность расслоения зерен определяется кристаллической структурой термоэлектриков на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которая состоит из квинтетов с чередующимися слоями  $(-\text{Te}(1)\text{--Bi--Te}(2)\text{--Bi--Te}(1)\text{--})$ . При образовании твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  атомы Sb замещают атомы Bi, атомы Se — атомы Te. В квинтете между

атомами действуют в основном ковалентные связи, а между квинтетами — слабые связи ван-дер-Ваальса, обеспечивающие расслоение по межслоевой поверхности (0001).

### 3. Термоэлектрические свойства

Исследования температурных зависимостей коэффициента Зеебека  $S$  и электропроводности  $\sigma$  в слоистой пленке твердого раствора  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  показали, что наблюдается сдвиг зависимости  $S(T)$  к низким температурам, который сопровождается ростом  $S$  по сравнению с объемным образцом (рис. 1, кривые 1, 2). При этом электропроводность в пленке оказывается

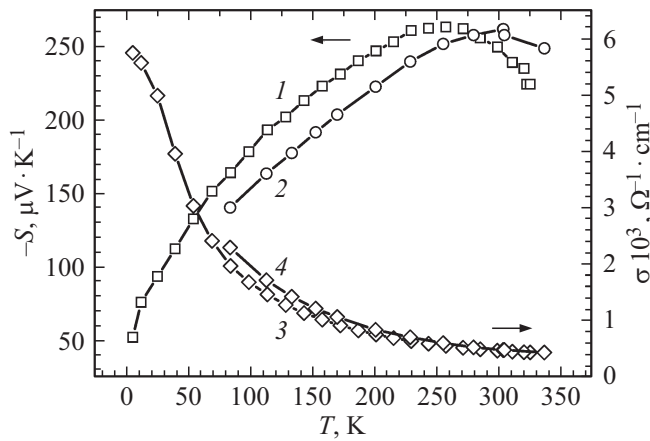


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $S$  (1, 2) и электропроводности  $\sigma$  (3, 4) для слоистой пленки (1, 3) и объемного (2, 4) твердого раствора  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ .

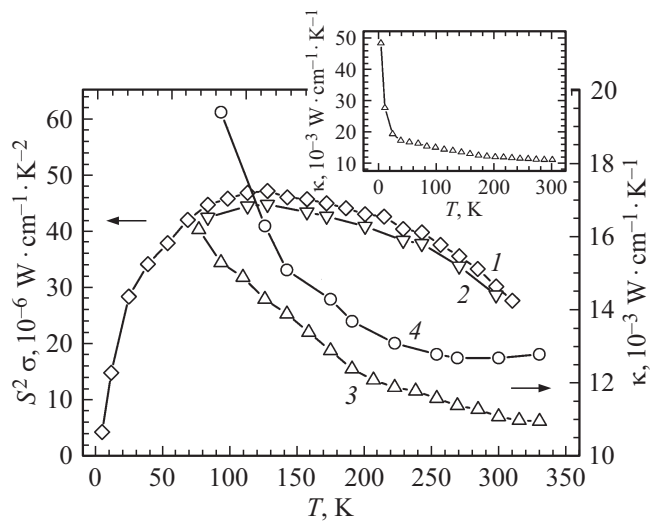


Рис. 2. Температурные зависимости параметра мощности  $S^2\sigma$  (1, 2) и теплопроводности  $\kappa$  (3, 4) в слоистой пленке (1, 3) и объемном образце (2, 4) твердого раствора  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ . На вставке: теплопроводность  $\kappa$  в температурном интервале 5–300 К.

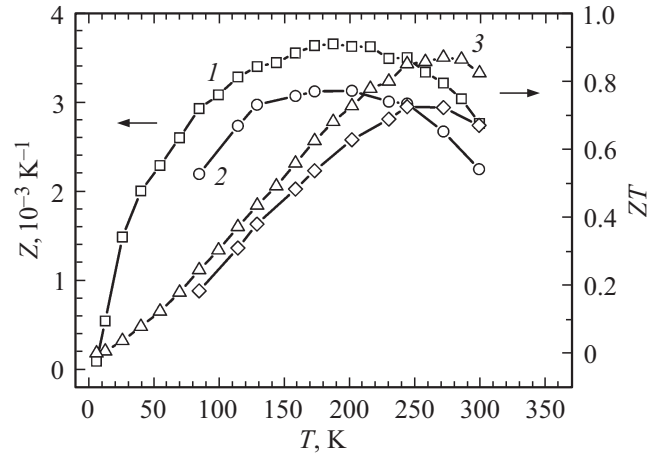


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  в слоистой пленке (1), и объемном образце (2) твердого раствора  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ . Среднее значение эффективности в пленке  $\langle Z \rangle = 3.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур  $T = (80\text{--}250) \text{ K}$ ,  $\langle Z \rangle = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для объемного образца. Максимальное значение  $Z_{\text{max}} = 3.65 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 185 К для пленки,  $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 200 К для объемного образца.

ниже (рис. 1, кривые 3, 4), однако за счет роста коэффициента Зеебека наблюдается увеличение параметра мощности  $S^2\sigma$  (рис. 2, кривые 1, 2).

Таким образом, высокая термоэлектрическая эффективность (рис. 3, кривые 1, 3) в пленке ТИ  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  определяется уменьшением величины теплопроводности, ослаблением ее температурной зависимости (рис. 2, кривые 1, 3) и ростом коэффициента Зеебека при слабом снижении электропроводности (рис. 1, кривые 1, 3).

### 4. Осцилляции магнетосопротивления. Параметры поверхностных состояний фермионов Дирака

Особенности топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в наноструктурированных слоистых пленках  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , в которых были измерены термоэлектрические характеристики, анализировались из экспериментальных зависимостей поперечного магнетосопротивления  $\rho_{xx}$  в магнитных полях до  $B = 14 \text{ Тл}$  при температурах  $T = 5, 10, 15 \text{ К}$  (рис. 4).

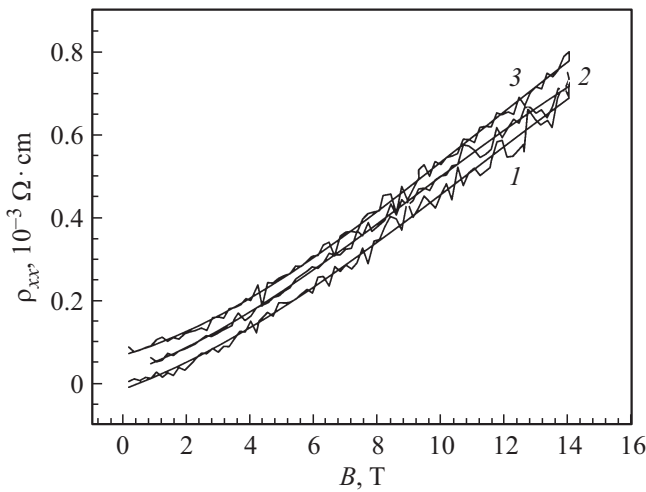
Зависимости осцилляций  $\Delta\rho_{xx}$  от обратной величины магнитного поля,  $B^{-1}$ , полученные после сглаживания кривых  $\rho_{xx}(B)$  (рис. 4) и вычитания фоновых линий в виде аппроксимации полиномами третьей степени, были использованы для определения параметров поверхностных состояний фермионов Дирака (рис. 5).

Частота квантовых осцилляций магнетосопротивления  $F$  была определена из зависимостей  $\Delta\rho_{xx}(B^{-1})$  с помощью быстрого преобразования Фурье. Полученные

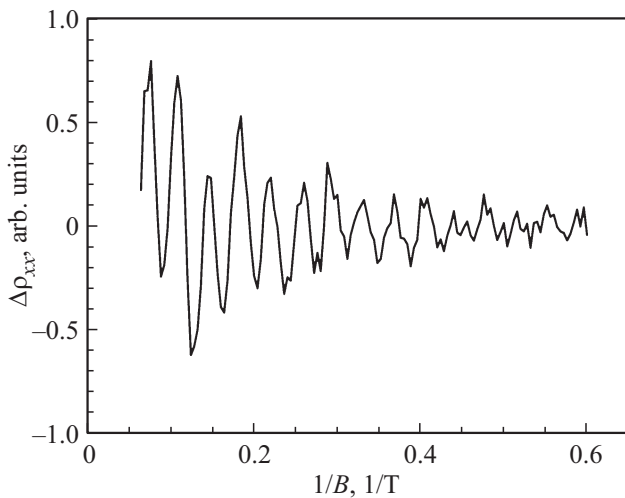
Параметры поверхностных состояний фермионов Дирака в пленке  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ 

| $F$ ,<br>Тл | $k_F$ ,<br>нм <sup>-1</sup> | $n_s$ ,<br>10 <sup>12</sup> см <sup>-2</sup> | $m_{\text{сус}}$<br>$= m^*/m_0$ | $E_F$ ,<br>мэВ | $T_D$ ,<br>К | $\tau$ ,<br>10 <sup>-13</sup> с | $l_F$ ,<br>нм | $v_F$ ,<br>10 <sup>5</sup> м/с | $\mu$<br>м <sup>2</sup> /В·с |
|-------------|-----------------------------|--|---------------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|---------------|--------------------------------|------------------------------|
| 10          | 0.17                        | 0.24   | 0.18                            | 6.43           | 4.2          | 2.9                             | 32.1          | 1.1                            | 0.28                         |
| 27          | 0.29                        | 0.65   | 0.12                            | 26.0           | 3.4          | 3.5                             | 98.0          | 2.8                            | 0.52                         |
| 8 [11]      |                             |  | 0.117                           |                |              |                                 |               |                                | 0.25                         |
| 21 [11]     |                             |  | 0.129/0.125                     |                |              |                                 |               |                                | 0.51                         |

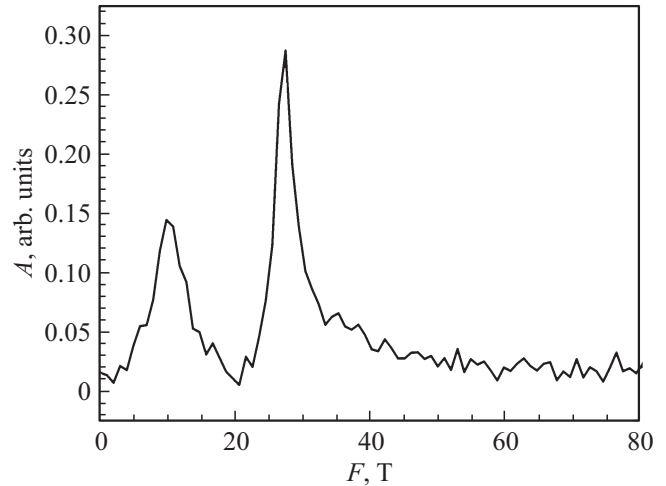
таким образом зависимости спектральных значений амплитуды осцилляций магнетосопротивления  $A$  от частоты  $F$  в слоистой пленке  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$  имеют



**Рис. 4.** Экспериментальные зависимости магнетосопротивления  $\Delta\rho_{xx}$  (1–3) от магнитного поля  $B$  для пленки  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  и фоновые линии в виде аппроксимации полиномом третьей степени, пересекающие  $\rho_{xx}(B)$ .  $T$ , К: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15.



**Рис. 5.** Зависимость квантовых осцилляций магнетосопротивления  $\Delta\rho_{xx}$  от обратного магнитного поля  $B^{-1}$  после вычитания фона в слоистой пленке  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$  при температуре 5 К.



**Рис. 6.** Зависимость спектральных значений амплитуды осцилляций магнетосопротивления  $A$  от частоты  $F$  в слоистой пленке  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.06}$  при 5 К, полученная методом быстрого преобразования Фурье.

более сложный спектр по сравнению с двойными соединениями (рис. 6). Появление дополнительных резонансных частот в многокомпонентных твердых растворах на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [4,11] может быть связано с искажениями конуса Дирака, которые приводят к возникновению особенностей поверхности Ферми.

В модели Лифшица–Косевича в соответствии с выражениями, приведенными в [12,13], были рассчитаны: циклотронная резонансная частота осцилляций  $F$ , волновой вектор  $k_F$ , поверхностная концентрация фермионов  $n_s$ , циклотронная эффективная масса  $m_{\text{сус}}$ , энергия Ферми  $E_F$ , температура Дингля  $T_D$ , время релаксации  $\tau$ , длина свободного пробега  $l_F$ , скорость Ферми  $v_F$ , и подвижность  $\mu$  фермионов (см. таблицу). Рассчитанные параметры для слоистой пленки  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  согласуются с данными для состава  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$  ([11], таблица).

## 5. Анализ результатов

Проведенные исследования термоэлектрических и гальваномагнитных свойств позволяют провести совместный анализ полученных результатов.

Характер зависимостей  $S(T)$  и  $\sigma(T)$  в наноструктурированных пленках  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  связан с изменением механизма рассеяния носителей заряда по сравнению с объемными термоэлектриками [14], что подтверждается результатами исследований коэффициента Зеебека и компонентов тензора магнетосопротивления в сильных магнитных полях при температурах 80–300 К. Как было показано в [14], параметр рассеяния  $|r|$ , возрастает в пленках по сравнению с объемными термоэлектриками на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Для изотропного механизма рассеяния время релаксации имеет вид:  $\tau \propto \tau_0 E^r$ , где  $\tau_0$  не зависит от энергии, и увеличение  $|r|$  указывает на более резкую энергетическую зависимость времени релаксации в пленках, чем в объемных термоэлектриках. Поскольку  $l_F = v_F \tau$ , можно говорить о существенном изменении энергетической зависимости длины свободного пробега  $l_F$  в пленках ТИ.

Анализ и оценки энергетической зависимости длин свободного пробега электронов  $l_F(E)$  в ТИ показали [3,6], что электроны имеют существенно более широкий спектр  $l_F(E)$ , чем фононы. Особенности энергетических зависимостей электронов и фононов и различие в спектральном распределении длин свободного пробега обеспечивают эффект фильтрации, приводящий к увеличению коэффициента Зеебека, когда длины свободного пробега становятся близкими к размерам зерен в наноструктурированных пленках [3,6].

Сильная энергетическая зависимость длины свободного пробега фононов в узком интервале энергий, который, по оценкам, может быть на несколько порядков меньше, чем интервал энергий электронов, что является причиной интенсивного рассеяния фононов на межфазных и межкристаллитных границах, приводит к снижению теплопроводности кристаллической решетки и, следовательно, полной теплопроводности в слоистой пленке по сравнению с объемным образцом при  $T > 80$  К (рис. 2, кривые 3, 4). При дальнейшем снижении температуры теплопроводность резко возрастает (см. вставку на рис. 2), а коэффициент Зеебека уменьшается (рис. 1, кривая 1).

На вид температурной зависимости электропроводности в слоистых пленках оказывает влияние соотношение между объемной и поверхностной электропроводностью, которое зависит от наличия дефектов в объеме ТИ [9,10]. Слабое снижение электропроводности, наблюдавшееся в слоистой пленке  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  по сравнению с объемным материалом (рис. 1, кривые 3, 4) достигается оптимизацией состава и концентрации носителей заряда, приводящей к компенсации дефектов и высокой подвижности фермионов для высокочастотной осцилляции магнетосопротивления (см. таблицу).

## 6. Заключение

Возможность увеличения термоэлектрической эффективности в слоистых наноструктурированных

пленках ТИ многокомпонентных твердых растворов  $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  связана не только с уменьшением теплопроводности кристаллической решетки, но также с увеличением параметра мощности вследствие роста коэффициента Зеебека, который зависит от параметров топологических поверхностных состояний фермионов Дирака.

Одним из таких параметров, влияющих на термоэлектрические свойства, является длина свободного пробега электронов, среднее значение которой определяется из анализа экспериментальных осцилляций магнетосопротивления, измеренных в сильных магнитных полях. Значительная энергетическая зависимость длин свободного пробега электронов и фононов и различия их спектрального распределения являются основой для получения наноструктурированных слоистых пленок ТИ с оптимальными свойствами.

Финансовая поддержка исследований частично получена в рамках проекта РФФИ № 16-08-00478.

## Список литературы

- [1] J. Gooth, G. Schierning, C. Felser, K. Nielsch. MRS Bulletin, **43** (3), 187 (2018).
- [2] Z. Jiang, C.-Z. Chang, M.R. Masir, C. Tang, Y. Xu, J.S. Moodera, A.H. MacDonald, J. Shi. Nature Commun., **7**, 11458 (2016).
- [3] N. Xu, Y. Xu, J. Zhu. npj Quantum Materials, **2**, 51 (2017).
- [4] С.И. Веденев. УФН, **187** (4), 411 (2017).
- [5] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.А. Попов, П.П. Константинов. ФТТ, **48** (4), 607 (2006).
- [6] T.-H. Liu, J. Zhou, M. Li, Z. Ding, Q. Song, B. Liao, L. Fu, G. Chen. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **115**, 879 (2018).
- [7] J.P. Heremans, V. Jovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. Science, **321**, 554 (2008).
- [8] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, Y. Wang. Nature Commun., **2**, 574 (2011).
- [9] A.A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. Lett., **107**, 016801 (2011).
- [10] Z. Ren, A.A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. B, **84**, 165311 (2011).
- [11] N.H. Tu, Y. Tanabe, Y. Satake, K.K. Huynh, P.H. Le, S. Yu. Matsushita, K. Tanigaki. Nano Lett., **17** (4), 2354 (2017).
- [12] D. Shoenberg. *Magnetic oscillations in metals. Ser. Monographs on physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [13] Л.Н. Лукьянова, Ю.А. Бойков, В.А. Данилов, О.А. Усов, М.П. Волков, В.А. Кутасов. ФТТ, **56** (5), 907 (2014).
- [14] L.N. Lukyanova, Yu.A. Boikov, V.A. Danilov, O.A. Usov, M.P. Volkov, V.A. Kutasov. Semicond. Sci. Technol., **30**, 015011 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

## Thermoelectric and galvanomagnetic properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ layered films

*L.N. Lukyanova, O.A. Usov, M.P. Volkov*

loffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In nanostructured layered films of topological thermoelectrics  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , thermoelectric properties in the temperature range of 4.2–300 K and magnetoresistance oscillations in strong magnetic fields at low temperatures were studied. It is shown that thermoelectric efficiency in the layered  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  films increases as compared with bulk material due to both an increase in the Seebeck coefficient at the temperatures below room one, and a decrease in thermal conductivity and weakening of its temperature dependence. From the analysis of magnetoresistance oscillations, the parameters of topological surface states of Dirac fermions were determined and their influence on thermoelectric properties was estimated.